

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 248

12. September 1941

Heft 1, S. 1—104

Die Oxyde des Niobs

Von GEORG BRAUER¹⁾

Mit 4 Abbildungen im Text

Obgleich aus dem verschiedensten Ausgangsmaterial ein mehr oder weniger reines Niob bereits in technischem Maßstabe hergestellt wird, enthält seine Metallurgie, ebenso wie die der nahe verwandten Metalle Vanadin, Titan, Zirkon, Tantal, noch zahlreiche offene Probleme grundlegender Art, zu denen in erster Linie die mangelhafte Kenntnis über Phasenbereiche und energetische Verhältnisse in den wichtigsten binären Systemen Nb—O, Nb—N und Nb—C gehören. Um planvolle Messungen über Reduktionsgleichgewichte mit Wasserstoff oder mit Kohlenstoffverbindungen ausführen zu können, bedarf es einer Konstitutionsaufklärung der Phasen, mit deren Auftreten als Reaktionsteilnehmern solcher Prozesse gerechnet werden muß. Die Untersuchungen, über die hier berichtet werden soll, geben demgemäß zunächst über die Phasenverhältnisse und die Konstitution der Nioboxyde Auskunft.

Oxydphasen im System Nb—O

Die bisher vorhandene Literatur^{2, 3, 4, 5)} verzeichnet Oxyde des Niobs mit den Formeln Nb_2O_5 , NbO_2 , Nb_3O_5 , Nb_2O_3 , NbO und Nb_2O . Unter allen Bedingungen, die in den nachfolgend beschriebenen Versuchen zur Anwendung kamen, haben sich jedoch als chemische

¹⁾ 1. Teil der von der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer an der Technischen Hochschule Darmstadt angenommenen Habilitationsschrift des Verfassers. Vgl. auch die kurze Mitteilung in Naturwiss. 28 (1940), 30.

²⁾ Ältere Literatur vgl. GMELIN-KRAUT, Handbuch, 7. Aufl. Heidelberg 1928.

³⁾ Dissertation HANS FENDIUS, Hannover 1931.

⁴⁾ E. FRIEDERICH u. L. SITTIG, Z. anorg. allg. Chem. 143 (1925), 293; 145 (1925), 127.

⁵⁾ G. GRUBE, O. KUBASCHEWSKI u. K. ZWIAUER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 885; O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46 (1940), 284.

Individuen und abgegrenzte Phasen mit eigener Kristallstruktur lediglich die Verbindungen Nb_2O_5 , NbO_2 und NbO erwiesen. Sie sind alle durch ausgedehnte heterogene Zustandsgebiete voneinander und vom metallischen Niob abgegrenzt.

Diese Aussage stützt sich als Gesamtergebnis auf ein ziemlich umfangreiches Material hinsichtlich der Darstellungsmethoden verschiedener Oxyde und des Nachweises ihrer Existenzgrenzen, hinsichtlich der geprüften Zusammensetzungen im System Nb—O und auf einen hohen Reinheitsgrad der verwendeten Proben. Sie erhebt somit Anspruch auf einen besonderen Grad von Sicherheit.

Ausgangsmaterial

Niobpentoxyd, Anreicherung. Als Ausgangssubstanz für die Reindarstellung von Niobpentoxyd diente ein Konzentrat des Minerals Koppit von Schelingen im Kaiserstuhl, das von der I. G. Farbenindustrie, Bitterfeld, zur Verfügung gestellt wurde¹⁾. Nach den Angaben des Werkes besaß dieses Präparat die folgende, röntgenspektrographisch ermittelte Zusammensetzung:

$\text{Nb}_2\text{O}_5 = 41,2\%$; $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 0,0\%$; $\text{TiO}_2 = 0,8\%$; $\text{ZrO}_2 = 1,2\%$; $\text{SiO}_2 = 10,4\%$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,5\%$; $\text{SO}_3 = 0,2\%$; $\text{CaO} = 13,8\%$; $\text{SrO} = 0,8\%$; $\text{BaO} = 3,3\%$; $\text{MgO} = 1,2\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 3,0\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,4\%$; $\text{FeO} = 13,5\%$; $\text{NiO} = 0,5\%$; $\text{MnO} = 0,8\%$; $\text{ZnO} = 0,5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,9\%$; $\text{X}_2\text{O}_3 = 6,3\%$ ($\text{X} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm und Y}$); $\text{H}_2\text{O} = 0,3\%$; nicht vorhanden: Cu, Ga, Ge, Sn, Th, V, As, Cr, Mo, W, U, Co. Die Aufarbeitung des Konzentrats auf Niobsäure geschah durch Kombination bekannter Verfahren; lediglich für die Trennung Nb — Ti wurde ein weiter unten beschriebenes neuartiges Verfahren ausgearbeitet.

Zunächst wurde eine Anreicherung bis zur Gewinnung eines mäßig reinen Niobpentoxyds so durchgeführt, daß das Material nacheinander die Stadien:

1. Aufschluß durch KHSO_4 -Schmelze,
2. Auswaschen des in verdünnter H_2SO_4 unlöslichen Rückstandes von Niobsäure, Kieselsäure und unaufgeschlossenem Mineral,
3. Herauslösen der Niobsäure mit H_2SO_4 — H_2O_2 -Mischung,
4. Wiederausfällen der Niobsäure durch Kochen und Einleiten von SO_2

mit dazwischen sinngemäß eingeschalteten Filtrations- und Auswaschprozessen durchlief. Das so gewonnene Oxyd enthielt nur noch geringe Mengen von Eisen, Titan, Zirkon, Kieselsäure und Phosphorsäure und wurde zu deren Beseitigung einer weiteren Behandlung unterzogen.

¹⁾ Der genannten Firma und Herrn Direktor Dr. SUCHY sei für diese Unterstützung der Untersuchungen bestens gedankt.

Weinsäurehydrolyse, Entfernung von Titan. Zur vollständigen Entfernung von Eisen wurde die durch erneuten Bisulfat-aufschluß¹⁾ und Behandlung mit Weinsäure in Lösung gebrachte Niobsäure in ammoniakalischer Lösung mit H_2S behandelt. Das klare Filtrat des ausgefällten geringfügigen Eisensulfidniederschlages unterwarf man nach vorsichtigem Ansäuern mit HCl und Verjagen des Schwefelwasserstoffs jenem Ausfällungsprozeß durch Eingießen in die 4—5fache Menge siedender 3 n-Salzsäure, der von SCHOELLER²⁾ zu analytischen Zwecken empfohlen und kurz als „Weinsäurehydrolyse“ bezeichnet worden ist. Durch Dekantieren und Auswaschen mit heißer NH_4Cl -Lösung, Absaugen und Trocknen wurde die flockig abgeschiedene Niobsäure isoliert.

Während die Entfernung von Eisen, Zirkon und Kieselsäure durch den soeben beschriebenen Prozeß gut gelang, blieb der Erfolg hinsichtlich einer Abtrennung von Titan hierbei nur gering, obwohl die Weinsäurehydrolyse nach der Beschreibung SCHOELLERS bei der Analyse gerade für diese Trennung eingesetzt werden soll. Der Titan gehalt, der bei der vorgereinigten Niobsäure etwa 1,4% TiO_2 betrug, wurde bei einmal angewandter Hydrolyse meist nur auf 0,9—0,6%, gelegentlich überhaupt nicht herabgesetzt, und auch die Wiederholung des Prozesses brachte keine den Arbeitsaufwand rechtfertigende Verbesserung der Abtrennung.

Beim Trennungsvorgang der Weinsäurehydrolyse wird davon Gebrauch gemacht, daß die in der Lösung befindlichen Niobverbindungen der Hydrolyse in höherem Grade und der Peptisierbarkeit in geringerem Maße unterworfen sind, als die entsprechenden Titanverbindungen. Eine Verstärkung dieses Effektes und Abschwächung der adsorptiven Bindung von Titan an Niobsäure wurde nun in einer der Hydrolyse vorausgehenden geringen Reduktion gesucht und aufgefunden. Man ließ die warme weinsaure Lösung der Niobsäure vor dem Einfüllen in das heiße salzaure Fällungsbad einen mit Zinkamalgam gefüllten sogenannten Reduktor, wie er aus der analytischen Praxis bekannt ist, rasch durchlaufen und bewirkte dann die Ausfällung unter Luftausschluß in einer CO_2 -Atmosphäre. Beim raschen Passieren des Reduktors wird eine Reduktion von Niob- und Titan-salz nur teilweise erfolgen, aber wegen der Lage der Redoxgleich-

¹⁾ Hierbei bewährte sich die Verwendung von Tiegeln aus Quarz.

²⁾ W. R. SCHOELLER, The analytical Chemistry of Tantalum and Niobium. London 1937.

gewichtspotentiale¹⁾ vornehmlich das Titan erfassen. Die Lösung sah nun vor der Ausflockung durch Anwesenheit von etwas Nb(III) dunkelblau aus. Ebenso war die in salzsaurer Lösung entstehende Fällung von Niobsäure hellblau gefärbt; sie wurde weiterhin unter Sauerstoffaufschluß abfiltriert und ausgewaschen, um einer Rückoxydation von Titan vorzubeugen, das sich nun zum überwiegenden Teil im Filtrat befand. In der so gewonnenen Niobsäure war der Titangehalt nach einem Arbeitsgang auf 0,2—0,3% TiO_2 vermindert. Die Verbesserung der Trennung ist offenbar darin begründet, daß die Komponenten Ti(III) und Nb(V) des teilweise reduzierten Gemisches weit größere Unterschiede im Verhalten aufweisen, als Ti(IV) und Nb(V). Insbesondere wird die Adsorption an den großen Mengen ausfallenden Nioboxyhydrates für Ti(III) sicherlich kleinere Beträge als für Ti(IV) erreichen.

Reinigung über Alkaliniobat. Die Präparate von Niobsäure wurden noch einer besonderen Reinigungsoperation unterworfen, um die letzten Spuren von Phosphor-, Schwefel- und Kieselsäure zu entfernen. Hierzu wurde ein Schmelzaufschluß mit K_2CO_3 im Platinriegel vorgenommen. Nach Auflösung des Schmelzgutes von Kaliumniobat in frisch bereiteter 2 n-Kalilauge und Filtration fällte man das schwer lösliche Natriumniobat durch Sättigung der Lösung mit NaCl ²⁾. Das abfiltrierte und mit NaCl-Lösung ausgewaschene Niobat ließ sich in einem größeren Volumen siedenden Wassers auflösen und durch Ansäuern mit HCl zersetzen. Es folgte NH_3 -Zusatz bis zur schwach alkalischen Reaktion, längeres Erwärmen unter der Flüssigkeit, um die sich abscheidende Niobsäure zu koagulieren, Abfiltrieren und Auswaschen mit NH_4NO_3 -Lösung.

Es ist selbstverständlich, daß bei allen Stadien dieser und der vorher beschriebenen Reinigungsoperationen ausschließlich Reagenzien der p. a.-Reinheitsklasse zur Anwendung kamen.

Das getrocknete und schwach gebrühte Nioboxyd wurde schließlich noch unter verdünnter HCl verrieben, sowie mit Säure und Wasser ausgekocht, um Spuren adsorbiert Salze zu entfernen. Es stellte dann ein auch nach dem Glühen völlig weißes, feinteiliges Pulver

¹⁾ Normalpotentiale: $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = -0,04$ Volt, $\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}^{5+} \sim -0,15$ Volt (unsicher), S. J. KIEHL, R. L. FOX u. H. B. HART, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 2395; $\text{Nb}^{3+}/\text{NbO}^{3+} = -0,34$ Volt, G. GRUBE u. H. L. GRUBE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 771.

²⁾ Dies Verfahren ist ebenfalls den analytischen Vorschriften von SCHOELLER (vgl. Anm. 2, S. 3) nachgebildet.

dar, in dem sich Eisen, Phosphat, Sulfat und Silikat nicht mehr nachweisen ließen. Der Titangehalt des aus mehreren Ansätzen vereinigten Vorrates betrug 0,28% TiO_2 ; ein Tantalgehalt konnte nach der Zusammensetzung des Koppitkonzentrates ausgeschlossen werden.

Reinigung über Niobchlorid. Eine kleinere Menge Nb_2O_5 wurde ferner auf ähnlichem Wege gereinigt, wie er von Höning schmid und Wintersberger bei der Bestimmung des Niobatom gewichtes beschritten worden ist¹⁾. Danach erfolgte die Trennung von Niob und Titan, die als letzte und schwierigste Reinigungs operation an Niobpräparaten auftritt, durch fraktionierte Sublimation des Gemisches der Chloride NbCl_5 und TiCl_4 , die sich im Siedepunkt um 106° unterscheiden. Abweichend von dem Vorgehen Höning schmids wurde NbCl_5 direkt aus reinem, aber noch 1,3% TiO_2 enthaltendem Pentoxyd mittels Chlor und Tetrachlorkohlenstoff gewonnen. Die Fraktionierung erfolgte bei 110—130° in hoch evakuierten, durch Verschmelzen völlig abgeschlossenen Glasgefäßen aus aneinander gereihten kurzen Stücken weiten Rohres, die kettenartig durch kapillare Stücke verbunden waren. Nach dem Aufteilen des Chloridgemisches durch äußerst langsame Sublimation in drei etwa gleich große Fraktionen wurde die mittlere in Alkohol gelöst und mittels wäßriger Ammoniaklösung in Nb_2O_5 verwandelt.

Bei den angewendeten kleinen Mengen von mehreren Grammen NbCl_5 erwies sich der Trennungseffekt indessen nicht größer als bei der wäßrigen Aufbereitung. Das erhaltene Produkt enthielt 0,3% TiO_2 . Es war aber auf Grund seiner Darstellung als besonders weitgehend frei von anderen Fremdstoffen anzusehen und hat in zahlreichen Fällen zur Kontrolle der mit anderem Nioboxyd erhaltenen Ergebnisse gedient.

Niobmetall. Neben Pentoxyd wurde in erster Linie Niobmetall als Ausgangssubstanz benötigt. Für die meisten Versuche kam ein Metall zur Verwendung, das freundlicherweise von der I. G. Farben industrie, Bitterfeld, zur Verfügung gestellt worden war (fortan als Nb I bezeichnet). Es enthielt nach Mitteilung des Herstellers 99,7% Nb + Ti (davon 0,3% Ti), 0,05% Fe, 0,01% Si, N und C in der Größenordnung von 0,01% und einen nicht direkt bestimmten Rest von 0,2% Sauerstoff. Dies in Form kleiner Blöckchen von fest zusammengesintertem, porösem Material vorliegende Produkt wurde

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. K. WINTERSBERGER, Z. anorg. allg. Chem. 219 (1934), 161.

mit reinstem Wasserstoff bei 600° hydriert, in dem hierdurch geschaffenen spröden Zustand fein gepulvert und hernach im Hochvakuum bei 1250° wieder von Wasserstoff befreit. Aus der Überführung gewogener Proben dieses Pulvers in Pentoxyd durch Glühen ergab sich für den Gehalt an Nb + Ti $99,75\%$ ¹⁾.

Außerdem wurden gelegentlich einiger Vorversuche noch zwei weniger reine Sorten von Niobmetall verwendet. Davon war das eine Produkt liebenswürdigerweise von der Firma Siemens & Halske, Berlin-Siemensstadt überlassen worden (hier Nb II genannt); seine Gewichtszunahme beim Verbrennen betrug $40,2\%$ (für völlig reines Niob errechnet sich $43,1\%$), und in einem nach SCHOELLER²⁾ durchgeföhrten Analysengang wurde außer Niob $12,95\%$ Ta, $0,42\%$ Ti und eine Spur Eisen in diesem Material gefunden³⁾. Eine solche Zusammensetzung muß nach der Berechnung genau die beobachtete Gewichtszunahme ergeben. Die Zerkleinerung dieses als Blech vorliegenden Metalles erfolgte durch Abfeilen mit einer neuen, sauberen Feile. Nach magnetisch bewirkter Aussortierung eisenhaltiger Teilchen ließ man das Metallpulver vor der Verwendung noch ein Sieb von 8000 Maschen/cm² durchlaufen.

Das zweite der beiden weniger reinen Produkte wurde aus reinstem Pentoxyd durch Reduktion mit einem vor der Verwendung destilliertem Calciummetall selbst hergestellt (Nb III). Die Umsetzung wurde bei $1000-1100^{\circ}$ mit kleinen Mengen von einigen Grammen in Röhrentiegeln aus Molybdän ausgeführt, die völlig unangegriffen blieben. Die Molybdäntiegel befanden sich in größeren, mit Argon gefüllten und gasdicht verschlossenen Eisentiegeln. Obwohl CaCl_2 und BaCl_2 als Flußmittel⁴⁾ zugesetzt und beträchtliche Überschüsse an Calcium angewendet wurden, gelang es trotz vielseitiger Variation der Versuchsbedingungen nicht, den Reinheitsgrad des ausgebrachten, sehr feinteiligen Niobpulvers über 99% zu steigern; das Metallpulver enthielt stets noch etwa 1% Verunreinigungen, vornehmlich Sauerstoff.

¹⁾ Da der geringe Titangehalt stets in isomorpher Vertretung das Niob bei allen Prozessen begleitet, braucht er nicht gesondert in Rechnung gestellt zu werden.

²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 4.

³⁾ Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Firma Siemens auch schon wesentlich reineres Niobmetall hergestellt hat.

⁴⁾ J. W. MARDEN u. M. N. RICH, Amerikan. Patent 1728941. W. KROLL, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 42.

Röntgenographisch ließ sich in allen drei beschriebenen Präparaten von Niobmetall keine Verunreinigung nachweisen; die Pulverdiagramme waren völlig frei von Fremdlinien¹⁾.

Untersuchungsverfahren

Einige experimentelle Maßnahmen, die sich im Gange der unten beschriebenen Versuche häufig wiederholen, sollen hier gemeinsam beschrieben werden.

Umsetzung von Pulvergemischen. Die Synthese der meisten beschriebenen Oxyde verlief als Reaktion zwischen festen pulverförmigen Komponenten. Die Pulver wurden innig verrieben und durch einen Druck von 1400 kg/cm^2 zu zylindrischen Preßlingen von 8 mm Durchmesser, 5—10 mm Höhe und einem Gewicht von 1—2 g verdichtet. Die dabei verwendete Stahlmatrize enthielt in der zylindrischen Bohrung zwei gegenläufige Stempel und war der Länge nach in zwei Teile zerlegbar, um den Preßling leicht aus ihr entfernen zu können.

Da es sich in der Regel um Stoffe handelte, die bei den Umsetzungs-temperaturen von 1200—1800° mit allen Bestandteilen der Luft intensiv reagieren, und da eine Vorrichtung nicht zur Verfügung stand, die ein Erhitzen der Proben auf höchste Temperatur im Vakuum erlaubt hätte, so wurde gereinigtes Argon als Schutzgas beim Glühen verwendet. Die Preßlinge befanden sich auf einer Unterlage von Niobblech der Firma Siemens in einem Schiffchen aus Sinterkorund. Dies lag in einem einseitig geschlossenen Rohr aus gleichem Material und wurde durch einen Kohlerohrofen nach Nernst-Tammann erhitzt. Die Öffnung des Aluminiumoxydrohres war durch eine wassergekühlte Kittstelle und Glasschliffverbindungen mit einer Hochvakuumanlage und der Vorrichtung zur Entnahme reinen Argons verbunden. Das Niobblech wurde als Unterlage für die Preßlinge gewählt, weil sich zeigte, daß sie mit Sinterkorund bei unmittelbarer Berührung oberflächlich in Reaktion traten. Das Blech blieb zwar nicht völlig unbeeinflußt von den darin erhitzten Niobverbindungen, doch ließen sich die Preßlinge stets leicht von ihm wieder abheben, und eine Verunreinigung der Versuchssubstanz durch fremde Metalle war nicht zu befürchten.

¹⁾ Dies ist bei Nb II nicht verwunderlich, da die Hauptverunreinigung Ta in isomorpher Mischung vorliegt. Bei Nb III ist es ein Anzeichen dafür, daß die Verunreinigung nicht allein aus Sauerstoff bestehen kann, da Präparate mit 1% Sauerstoffgehalt bereits die Röntgenlinien von NbO zeigen müßten (vgl. S. 28).

Da die handelsüblichen Rohre aus Sintertonerde den Dichtigkeitsgrad von Glas- oder Quarzgeräten nicht erreichen und ein gutes Hochvakuum sich darin nicht aufrechterhalten läßt, wurde die mit der Probe beschickte Anlage stets nur kurze Zeit während des Anheizens durch Evakuieren entgast und dann rasch mit Argon gefüllt, welches konz. H_2SO_4 , P_2O_5 und eine Schicht glühender Calciumspähne zur Verminderung des Stickstoffgehaltes langsam durchströmt hatte. Unter Aufrechterhaltung eines geringen Überdruckes an Schutzgas konnten Erhitzungen bis zu 1800° durchgeführt werden, ohne daß die Präparate eine Veränderung durch Aufnahme von Sauerstoff oder Stickstoff erlitten. Für eine Flüchtigkeit niederer Verbindungen, wie sie z. B. im System Titan-Sauerstoff beobachtet wurde¹⁾, ergaben sich bei Niob keine Anzeichen.

Chemische Analyse. Von einigen Fällen abgesehen, in denen die etwas zeitraubende gravimetrische Fällungsanalyse nach den Verfahren von SCHOELLER²⁾ durchgeführt werden mußte, erfolgte die Prüfung der Versuchsproben auf ihren Gehalt an Niob durch Verbrennen zu Nb_2O_5 . Diese Reaktion schließt allerdings in der beobachteten Gewichtszunahme auch die durch Verunreinigungen, z. B. andere Metalle, hervorgerufenen Veränderungen des Gewichtes ein, doch waren solche störenden Beimengungen entweder nur in Spuren zugegen, oder ihre Menge war genau bekannt (Titan). Die Verbrennung zum Pentoxyd findet bei allen Oxyden, Nitriden und Carbiden quantitativ statt und verläuft selbst bei reinem pulverförmigem Metall nicht so lebhaft, daß Verluste zu befürchten wären.

Titan wurde nach üblicher Methode in Wasserstoffperoxyd enthaltender Lösung kolorimetrisch bestimmt, wobei ein Stufenphotometer von Zeiss beste Dienste leistete. Eine direkte Bestimmung von Sauerstoff konnte, wie bei vielen Oxyden, nicht durchgeführt werden.

Röntgenographische Analyse. Zur Kennzeichnung der Untersuchungsproben dienten vorwiegend Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER, die mit Kupfer- K_α -Strahlung in Kameras von 57,3 und 114,6 mm erhalten wurden. Die Pulver befanden sich dabei in den üblichen dünnwandigen Glaskapillaren.

Bei der präzisen Bestimmung von Gitterkonstanten mit dem Ziele, geringe Abweichungen bei verschieden zusammengesetzten Präparaten zu erkennen, bediente man sich der von STRAUMANIS und Mitarbeitern entwickelten besonderen Methode³⁾ der Stäbchen-

¹⁾ P. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 362.

²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 3.

³⁾ M. STRAUMANIS u. A. JEVINS, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin 1940.

herstellung, Filmlage und Auswertung. Die Erzielung von Reflexen allerhöchster Schärfe gelang allerdings bei den betreffenden Präparaten nicht vollkommen, und da überdies auch die Vermessung der Filme nur mit einfachen Hilfsmitteln durchgeführt wurde, so konnte die dem Verfahren von STRAUMANIS eigentümliche hohe Genauigkeit nicht voll ausgenutzt werden. Jedoch war auch die erreichte, etwas geringere Präzision für die Fragestellungen der vorliegenden Untersuchung noch völlig ausreichend.

Untersuchungsergebnisse

Im folgenden sollen nun die Einzelheiten der Versuchsergebnisse wiedergegeben werden, wobei die Beschreibung der verschiedenen homogenen und heterogenen Phasengebiete zwischen Pentoxyd und reinem Metall nach der Reihenfolge abnehmenden Sauerstoffgehaltes angeordnet ist.

$\mathbf{Nb_2O_5}$

Niobpentoxyd ist als einziges an der Luft glühbeständiges Oxyd des Niobs und in hydratischer Form als Endprodukt jeder hydrolytischen Zersetzung von Niobsalzen hinreichend bekannt. Einige bisher unbekannte Eigenschaften wurden jedoch neu ermittelt.

Das feste Oxyd vermag drei Modifikationen zu bilden, deren verschiedene Kristallstruktur sich in röntgenographischen Diagrammen zu erkennen gibt. Bis Unterlagen für eine zweckmäßige Benennung vorhanden sind, mögen diese drei $\mathbf{Nb_2O_5}$ -Modifikationen hier entsprechend der Reihenfolge ihres Auftretens mit ansteigender Temperatur beim Glühen als Tief-, Mittel- und Hochform (abgekürzt *T*, *M*, *H*) bezeichnet werden.

Bei der gewöhnlichen Form der Gewinnung von Pentoxyd aus gefälltem Hydroxyd, der sogenannten Niobsäure im engeren Sinne, die nach Reinigungsoperationen meist vorliegt, wurde stets zunächst die Bildung von *T*- $\mathbf{Nb_2O_5}$ beobachtet. Dabei wurden fein gepulverte, vorgetrocknete Proben von gefällter Niobsäure in einem elektrischen Tiegelofen an der Luft jeweils einige Stunden auf eine bestimmte Versuchstemperatur erhitzt. Nach raschem Abkühlen erfolgte die Probenahme für DEBYE-Aufnahmen und hierauf eine Fortsetzung des Glühens bei gesteigerter Temperatur. Der Bericht über eine solche Versuchsreihe ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Hiernach traten Röntgeninterferenzen als Kennzeichen des kristallisierten Zustandes erstmals nach dem Erhitzen auf 500° auf.

Tabelle 1
Erhitzen von hydratischer Niobsäure

Zeit	Temp. °C	Pulverdiagramm nach dem Glühen
3 Std. weitere	400	keine Interferenzen
4 Std.	500	wenige schwache und diffuse Linien
4 „	600	Interferenzmuster voll ausgebildet: <i>T</i> -Form
3,5 „	700	ebenso
4,5 „	800	ebenso, Linien schärfer
3,5 „	900	ebenso
4 „	1000	völlig geändertes Bild, <i>T</i> -Form ist verschwunden, <i>M</i> -Form gut ausgebildet, scharfe Linien
2 „	1100—1150	Interferenzmuster ein wenig geändert, verwaschene Linien, <i>H</i> -Form
1 „	1200—1250	Interferenzmuster von <i>H</i> voll ausgebildet

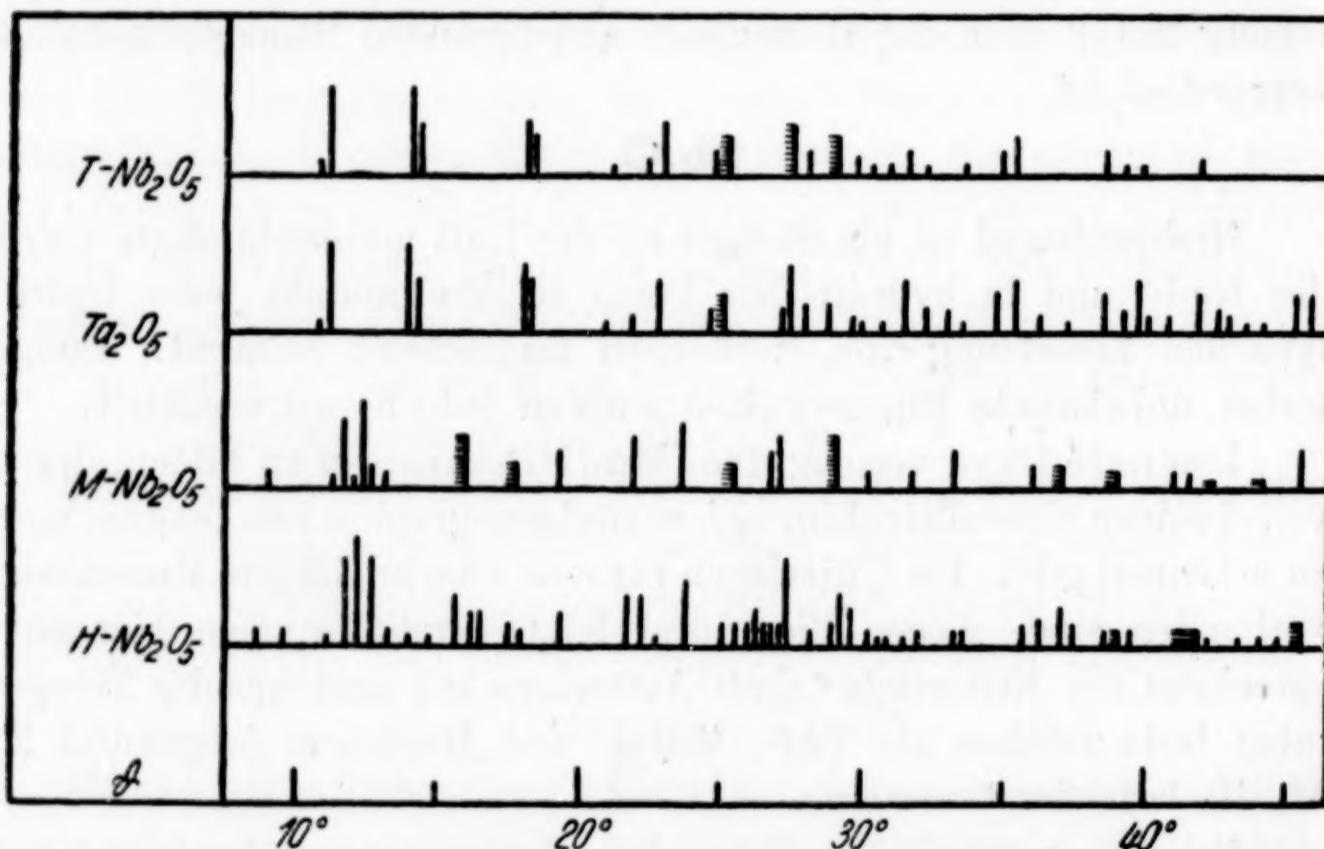


Abb. 1. Pulverdiagramme von Nb_2O_5
(Schematische Darstellung, Kupfer $K\alpha$ -Strahlung)

Diese Temperatur entspricht durchaus derjenigen, bei der auch andere amorphe, aus Hydraten gewonnene Oxyde rasch in die gittermäßig geordnete Form übergehen. So erfolgt beispielsweise bei Fe_2O_3 , TiO_2 oder ZrO_2 das „Verglimmen“ als besonders auffälliges Merkmal einer spontanen Kristallisation bei Temperaturen zwischen 400 u. 500°¹⁾.

¹⁾ J. BÖHM u. H. NICLASSEN, Z. anorg. allg. Chem. **132** (1924), 1; J. BÖHM, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925), 217; L. WÖHLER, Kolloid-Z. **38** (1926), 97; H. W. KOHLSCHÜTTER u. FR. SPIESS, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 165.

Tabelle 2. Pulverdiagramm von Nb_2O_5 (*T*-Form)
 Kupfer $K\alpha$ -Strahlung, Kameradurchmesser 114,6 mm
 Präparat bei 900° geäglüht. Präparatdicke 0,6 mm

Nr.	Intensität	ϑ	Nr.	Intensität	ϑ
1	sss	10,95	15	ss	29,78
2	st	11,25	16	sss	30,28
3	st	14,08	17	sss	30,95
4	m	14,45	18	s	31,63
5	m	18,20	19	sss	32,25
6	s ⁻	18,43	20	sss	33,30
7	sss	21,18	21	s ⁻	35,00
8	ss	22,40	22	s	35,45
9	m	22,98	23	ss	38,65
10	s	24,78	24	sss	39,30
11	s—m (b)	25,33	25	sss	39,95
12	m (b)	27,53	26	ss	42,08
13	s	28,05	27	sss	49,80
14	s (b)	29,18			

Tabelle 3. Pulverdiagramm von Nb_2O_5 (*M*-Form)
 Kupfer $K\alpha$ -Strahlung, Kameradurchmesser 114,6 mm
 Präparat bei 1000° geäglüht. Präparatdicke 0,6 mm

Nr.	Intensität	ϑ	Nr.	Intensität	ϑ
1	ss	9,15	19	m ⁻	33,30
2	sss	11,43	20	s	36,18
3	m—st	11,85	21	s (b)	37,23
4	sss	12,15	22	ss (b)	39,23
5	st	12,45	23	ss	41,20
6	s	12,55	24	ss	41,68
7	ss	13,20	25	sss (b)	42,58
8	m (b)	16,05	26	sss (b)	44,40
9	s (b)	17,80	27	s—m	45,60
10	s—m	19,38	28	ss (b)	46,68
11	m	22,00	29	s—m	48,85
12	m ⁺	23,70	30	s ⁺ (b)	53,73
13	s (b)	25,58	31	ss	55,70
14	s ⁺	26,90	32	s—m	56,48
15	m	27,18	33	ss	59,35
16	m (b)	29,23	34	s	62,63
17	ss ⁺	30,33	35	s	64,35
18	ss	31,95			

(b) = Reflex verbreitert.

Die Linien von *T*- Nb_2O_5 gewinnen bis etwa 900° noch zunehmend an Schärfe; eine schematische Wiedergabe des gesamten Interferenzmusters findet sich in Abb. 1. An der gleichen Stelle ist auch das Bild für Tantalpentoxyd verzeichnet. Offensichtlich sind *T*- Nb_2O_5 und Ta_2O_5 isomorph. Eine Indizierung der Pulveraufnahmen (Tabelle 2) gelang noch nicht. Auch Versuche zur Gewinnung von zur weiteren Förderung der röntgenographischen Vermessung geeigneten

Tabelle 4. Pulverdiagramm von Nb_2O_5 (H-Form)
 Kupfer $K\alpha$ -Strahlung, Kameradurchmesser 114,6 mm
 Präparat in O_2 geschmolzen. Präparatdicke 0,6 mm

Nr.	Intensität	ϑ	Nr.	Intensität	ϑ
1	ss	8,65	22	m-s	26,35
2	ss	9,60	23	s	26,60
3	sss	11,25	24	s	26,88
4	st	11,93	25	s	27,20
5	stst	12,25	26	st	27,43
6	st	12,80	27	ss	28,40
7	ss	13,33	28	s	29,05
8	sss	14,83	29	m	29,30
9	m	15,90	30	m-s	29,53
10	m-s	16,25	31	ss	30,35
11	m-s	16,63	32	sss	30,63
12	s	17,70	33	sss	31,00
13	ss	18,05	34	sss	31,58
14	m-s	19,50	35	ss	32,10
15	m	21,85	36	ss	33,35
16	m	22,30	37	ss	33,68
17	sss	22,83	38	s	35,90
18	m-st	23,85	39	s	36,35
19	s	25,13	40	m-s	37,10
20	s	25,58	41	s	37,58
21	s	26,00			

Einkristalle blieben bisher wegen der Instabilität dieser Nb_2O_5 -Modifikation erfolglos. Dagegen sollte das isomorphe Ta_2O_5 unschwer zur Bildung von größeren Einzelkristallen zu veranlassen sein, da es, wie die in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen zeigten, im gesamten Temperaturgebiet bis zum Schmelzpunkt nur in einer einzigen, eben der mit T - Nb_2O_5 isomorphen Form vorkommt. Über die besonderen Schwierigkeiten, die sich jedoch solchen Kristallisationsversuchen entgegenstellten, wird weiter unten gelegentlich des Berichtes über H - Nb_2O_5 , bei welchem die gleichen Verhältnisse vorliegen, näher eingegangen werden.

Nach dem Erhitzen auf 1000° trat eine vollständige Änderung des Interferenzbildes ein (vgl. Abb. 1 u. Tabelle 3). Das linienreiche Muster ist der zweiten Modifikation, M - Nb_2O_5 , zuzuordnen und konnte ebenfalls noch nicht indiziert werden.

Durch Glühen bei Temperaturen über 1100° erleidet M - Nb_2O_5 eine weitere, weniger durchgreifende Änderung, die sich zunächst in einer vorübergehenden Verschwommenheit einzelner Reflexe und Reflexgruppen ankündigt, später aber zu wiederum völlig scharfen Diagrammen mit einem vom M -Typ deutlich verschiedenen Charakter führt. Das gleiche Bild der H -Form (vgl. Abb. 1 u. Tabelle 4) zeigen auch die Aufnahmen von Nb_2O_5 , das geschmolzen worden war. Bei

allen Versuchen über 1000° wurde in reinem Sauerstoff gearbeitet, um einer Abspaltung von Sauerstoff aus dem Oxyd vorzubeugen. Daß eine solche thermische Dissoziation durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt, geht unter anderem aus Versuchen von GRUBE, KUBASCHEWSKI und ZWIAUER¹⁾ hervor, die bereits bei 1150 oder 1300° im Argonstrom die vollständige Bildung von NbO_2 aus dem Pentoxyd beobachteten.

Eine Rückwandlung von $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ in die *M*- oder *T*-Form konnte auf thermischem Wege nicht erreicht werden. Eine Probe der bei 1250° erhaltenen *H*-Form erwies sich nach einer 12 Tage währenden Glühbehandlung bei $850 \pm 20^{\circ}$ als völlig unverändert.

Andererseits läßt sich aber offenbar die Umwandlung *T*-*M* nach tieferen Temperaturen verschieben, wenn man die Glühdauer wesentlich erhöht. So wurde am Pulverdiagramm einer Probe von *T*- Nb_2O_5 , die 5 Tage lang auf $850 \pm 20^{\circ}$ erhitzt worden war, eine weitgehend erfolgte Verwandlung in die *M*-Form aufgefunden.

Es ist bekannt und kürzlich am Beispiel der Antimonoxyde von DIHLSTRÖM und WESTGREN²⁾ eingehend gezeigt worden, daß gelegentlich vermeintliche Polymorphieverhältnisse bei Oxyden auf die Existenz von besonders stabilen Hydraten zurückgeführt werden müssen, deren Wasser erst bei ungewöhnlich hohen Temperaturen entweicht. Das Vorliegen solcher Verhältnisse wurde im Falle der Niobpentoxyde durch eine besondere Versuchsreihe ausgeschlossen:

Gefälltes Nb_2O_5 wurde bei 800° in insgesamt 40 Minuten bis zur Gewichtskonstanz geglüht, und erwies sich hierauf in der Pulveraufnahme als vollständig aus der *T*-Modifikation bestehend. Nach kurzem Erhitzen auf 1020° trat noch ein geringer Gewichtsverlust von $0,21\%$ auf, ohne daß sich das Interferenzmuster wesentlich änderte. Erst längeres Erhitzen auf 1020° bewirkte ohne jede weitere Gewichtsänderung die Umwandlung der *T*- in die *M*-Form. Hieraus kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß auch die als *T*-Form beschriebene Verbindung ebenso wie die anderen Modifikationen reines anhydrisches Niobpentoxyd darstellt. Auch beim Glühen und Verbrennen von Niobmetall und von niederen Oxyden an der Luft bildet sich, falls die Temperatur dabei nicht zu hoch steigt, stets zunächst die *T*-Modifikation.

¹⁾ G. GRUBE, O. KUBASCHEWSKI u. K. ZWIAUER, Z. Elektrochem. angew. physik. chem. **45** (1939), 885.

²⁾ Nach K. DIHLSTRÖM u. A. WESTGREN, Z. anorg. allg. Chem. **325** (1938), 153; **239** (1938), 57 ist die durch kurzes Erhitzen bei 800° erhaltene, bisher als Sb_2O_4 angesprochene Verbindung in Wahrheit $\text{Sb}_3\text{O}_6\text{OH}$, d. h. $\text{SbOOH} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$. Die vollständige Entwässerung gelingt erst durch langdauerndes Glühen oder Anwendung höherer Temperatur.

Obwohl von allen drei Modifikationen noch die Kenntnis der Gitterstruktur fehlt, kann man doch vorläufig aus dem Vergleich der Pulverdiagramme (Abb. 1) gewisse allgemeine Schlüsse ziehen. Der Übergang von T- zu M- Nb_2O_5 muß unter erheblichen Umlagerungen im Aufbau stattfinden; hingegen wird die Verwandlung der M- in die H-Form nur mit geringfügigen Verschiebungen in der relativen Lage der Atome einhergehen.

Bei der Prüfung des Existenzbereiches der H-Form erwies sich überraschenderweise die Schmelztemperatur von Nb_2O_5 als nicht genau bekannt. Ältere Angaben¹⁾ bezeichnen das Oxyd als feuerbeständig oder sehr hoch schmelzend (Schmelzpunkt über 1750°), oder beschreiben einen Schmelzvorgang unter Sauerstoffabgabe [gegen 1520° ²⁾].

Es wurden nun mehrere Bestimmungen des Schmelzpunktes in reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, die übereinstimmend $1460 \pm 5^\circ$ ergaben. Hierbei befand sich in einem langsam von Sauerstoff durchströmten horizontalen Rohr aus Sinterkorund ein Schiffchen aus dem gleichen Material, dessen Vorderwand fehlte und das somit den Blick auf die darin befindliche Oxydprobe völlig freigab. Das pulverförmige Niobpentoxyd von besonders hohem Reinheitsgrad³⁾ war mit Hilfe von etwas destilliertem Wasser zu einem kleinen Kegel geformt worden, der durch ein Platinblech gegen eine Berührung mit dem Korundschiffchen geschützt werden mußte, da Nb_2O_5 mit gesintertem Al_2O_3 schon beträchtlich unterhalb seines Schmelzpunktes niedriger schmelzende Verbindungen einging. Die beschriebene Anordnung wurde durch einen TAMMANN-Ofen mit einer Temperatursteigerung von $10-20^\circ$ pro Minute erhitzt. Der Schmelzpunkt von Nb_2O_5 gab sich durch plötzliches Zerfließen des Substanzkegels völlig scharf zu erkennen. Kurz vorher, bei $5-10^\circ$ tieferer Temperatur, erfolgte eine Sinterung mit geringem Schwund. Zur Temperaturmessung wurde ein einfaches optisches Pyrometer (Pyropto von HARTMANN u. BRAUN) auf die Substanzprobe gerichtet, das bei 1100° mit dem Pt-Pt/Rh-Thermoelement verglichen worden war. Eine Korrektion für die Farbe des Strahlers ist an dem gemessenen Wert von 1460° nicht angebracht worden.

¹⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT, Handbuch.

²⁾ O. RUFF mit J. SUDA, Z. anorg. Chem. 82 (1913), 397; Versuchsobjekt Nb_2O_5 mit $1-2\%$ Ta_2O_5 .

³⁾ Aus fraktioniertem reinstem NbCl_5 gewonnen, vgl. S. 5.

Hier mögen auch einige vergebliche Versuche kurz erwähnt werden, die die Gewinnung von $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Einkristallen für die röntgenographische Untersuchung zum Ziele hatten. Aus den Massen geschmolzenen Oxydes, welches meist unregelmäßig strahlig erstarrt, konnten bisher keine hinreichend gut ausgebildeten Kristalle ausgesondert werden. Die bekannten Mineralisatoren Borax und Borsäure sollen jedoch nach den Angaben der Literatur¹⁾ auch im Falle des Niobpentoxydes bei niedrigeren Temperaturen anwendbar sein.

Nach Eintragen des Oxyds in eine Boraxschmelze konnten leicht die bereits von A. KNOP²⁾ beschriebenen großen rechtwinklig begrenzten Kristallgebilde erhalten werden. Sie erwiesen sich jedoch in der qualitativen Prüfung als stark natriumhaltig³⁾ und im Pulverdiagramm als von Niobpentoxyd völlig verschieden; das Interferenzmuster besaß vielmehr mit dem von NaNbO_3 ⁴⁾ große Ähnlichkeit. Abweichend von den Linien des Natriummetaniobats erschienen mehrere Reflexe deutlich in Dubletts aufgespalten und von etwas abweichender Relativintensität, so daß an das Vorliegen einer geringen Verzerrung vom kubischen Metaniobatgitter gedacht werden kann. Da NaNbO_3 im Perowskit-Typ kristallisieren soll, zu dem auch rhombische Substanzen gehören, so liegt jene Möglichkeit nicht allzu fern.

Weiterhin wurde versucht, die von KNOP²⁾ und EBELMEN⁵⁾ beschriebenen rhombisch prismatischen Kristalle von Niobpentoxyd aus Schmelzen von Borsäure (B_2O_3) zu erhalten. Nachdem Pentoxydpulver mit einer zum Auflösen unzureichenden Menge Borsäure 60 Stunden lang bei 1150° geäugt worden war, konnten mit Wasser kleine, nicht sehr gut ausgebildete Kristalle von der Form langgestreckter Blättchen oder Nadeln isoliert werden. Drehkristallaufnahmen davon führten zu einer Identitätsperiode von $3,83 \text{ \AA}$ längs der Nadelachse. Pulveraufnahmen der Substanz wiesen jedoch keine Identität, sondern nur eine gewisse Ähnlichkeit mit denen von Nb_2O_5 auf, sie zeigten eine Art von stark vereinfachtem $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Muster. Es muß angenommen werden, daß es sich bei den untersuchten Kristallen nicht um das reine Pentoxyd, sondern um eine Mischphase mit B_2O_3 handelte. Ein solcher Gehalt an Borsäure wird auch bereits von KNOP und HOLMQUIST als Verunreinigung erwähnt.

Ebenso ergaben die röntgenographischen Aufnahmen von länglichen Einkristallen, die durch langsames Abkühlen von geschmolzenem Nb_2O_5 gewonnen waren, bei deren Entstehung die Berührung mit Al_2O_3 aber nicht völlig hatte vermieden werden können, nur eine starke Ähnlichkeit mit den Aufnahmen von reinem Oxyd. Es liegen bei diesen Individuen, deren Identitätsperiode in der Richtung größter Längenausdehnung zu ebenfalls etwa $3,8 \text{ \AA}$ bestimmt wurde, vermutlich $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verbindungen vor.

¹⁾ Vgl. z. B. GMELIN-KRAUT, Handbuch.

²⁾ A. KNOP, Liebigs Annalen d. Chem. u. Pharm. **159** (1871), 56.

³⁾ Einen Gehalt von Natrium in diesen Kristallen hat auch schon HOLMQUIST [Bull. geol. Instn. Univ. Upsala **3** (1896/97), 207] vermutet.

⁴⁾ L. L. QUILL, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932), 257.

⁵⁾ EBELMEN, Compt. rend. **33** (1851), 525.

Während es bei geeigneter Wahl der Abkühlungsbedingungen möglich sein wird, in Gefäßen aus Platin Kristalle von reinem Nb_2O_5 aus der Schmelze zu erhalten, kann für Ta_2O_5 ein entsprechendes Gefäßmaterial noch nicht angegeben werden. Bei Versuchen, den Schmelzpunkt von Ta_2O_5 in Sauerstoffatmosphäre mit der für Nb_2O_5 beschriebenen Anordnung zu bestimmen, konnte bei 1770° nur ein starkes Sintern des Oxyds beobachtet werden. Wahrscheinlich liegt der Schmelzpunkt von Ta_2O_5 nicht allzuviel über dieser Temperatur¹⁾.

Die genauere Kenntnis der den verschiedenen Formen von Nb_2O_5 im Pulverdiagramm eigentümlichen Linienmuster gestattet nunmehr auch einen Vergleich mit den wenigen anderen hierüber im Schrifttum vorhandenen Angaben. So läßt sich aus dem von GRUBE, KUBASCHEWSKI u. ZWIAUER veröffentlichten Diagramm²⁾, das hauptsächlich Reflexe von $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ enthält, schließen, daß sie ein auf 1000 — 1100° geglühtes Präparat verwendet haben.

Nb_2O_5 — NbO_2

Die Untersuchung der Nioboxyde, deren Bruttozusammensetzung zwischen Nb_2O_5 und NbO_2 liegt, geschah an Proben, welche aus diesen beiden Oxyden synthetisiert waren. Es kamen reinstes Nb_2O_5 (frei von Ta, 0,28% TiO_2) und ein Dioxyd zur Verwendung, das aus dem Pentoxyd durch mehrstündige Reduktion im Strom reinsten Elektrolytwasserstoffs hergestellt war³⁾ und genau die formelmäßige Zusammensetzung hatte. Die aus diesen beiden Komponenten zusammengestellten Pulvermischungen wurden in der beschriebenen Art⁴⁾ zu Preßlingen geformt und erhitzt. Zur völligen Homogenisierung erwies sich eine Temperatur 1350 — 1400° , die während etwa 20 Minuten aufrechterhalten wurde, als gut geeignet. Die Preßlinge sinterten hierbei stark zusammen; gelegentlich trat sogar durch lokale Überhitzung ein partielles Schmelzen ein, ohne daß die be-

¹⁾ Die bestehende Unsicherheit über die Höhe des Schmelzpunktes von reinem Ta_2O_5 erhellt aus zwei Angaben: O. RUFF mit J. SUDA, Z. anorg. Chem. **82** (1913), 398 fanden an einem nicht ganz reinen Präparat 1875° , unter Bildung von niederm Oxyd. H. v. WARTENBERG, J. BROY u. R. REINICKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29** (1923), 251 beobachteten unter Wasserstoffatmosphäre 1620° .

²⁾ Vgl. Anm. 1, S. 13.

³⁾ Über den allgemeinen Verlauf der Einwirkung von Wasserstoff auf Nb_2O_5 vgl. die Anm. S. 18.

⁴⁾ Vgl. S. 7.

schriebene Unterlage aus Niobblech wesentlich angegriffen wurde. Nach Zerkleinerung und Pulverisierung der Preßlinge, die meist eine beträchtliche Härte aufwiesen, konnten sie der analytischen und röntgengraphischen Prüfung unmittelbar unterworfen werden.

Die Reihe der Pulveraufnahmen von verschiedenen zusammengesetzten Proben ist in Abb. 2 in schematischer Form wiedergegeben. Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich für den Übergang von Nb_2O_5 nach NbO_2 ein heterogener Charakter:

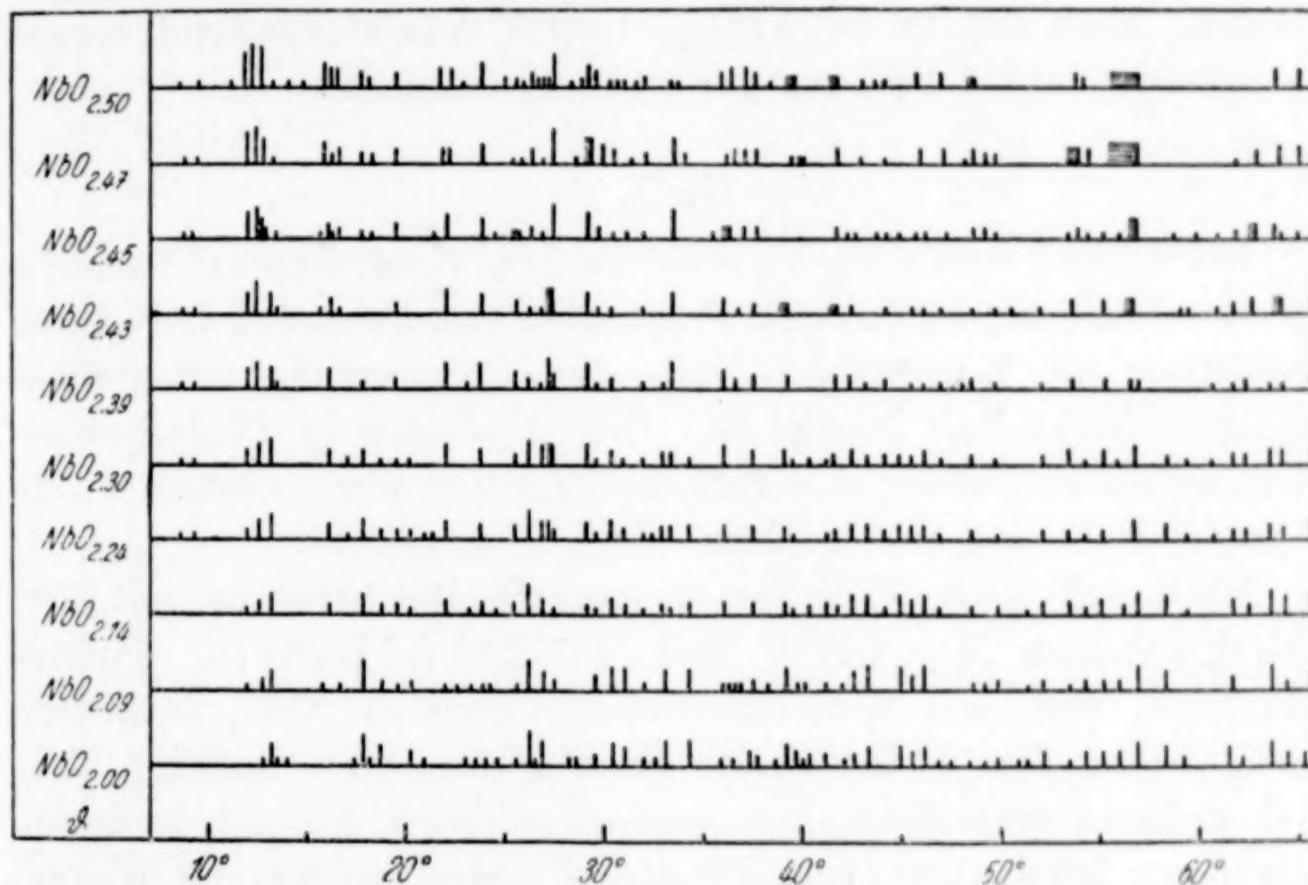


Abb. 2. Pulverdiagramme von Nioboxyden zwischen Nb_2O_5 und NbO_2
(Schematische Darstellung, Kupfer $K\alpha$ -Strahlung)

Der große Reichtum der Diagramme an schwachen und schwächsten sowie nahezu koinzidierenden Reflexen erschwert ihre Beurteilung beträchtlich, doch läßt sich mit einiger Sicherheit folgendes ableiten: Von $\text{NbO}_{2,5}$ bis zu einer Bruttozusammensetzung entsprechend $\text{NbO}_{2,39}$ vollzieht sich eine anscheinend kontinuierliche Veränderung an der Linienfolge des Pentoxydes, und mit der gleichen Zusammensetzung $\text{NbO}_{2,39}$ fällt das erste Auftreten von Interferenzen des Dioxydes zusammen. Es ist daraus zu schließen, daß mit der Verminderung des Sauerstoffgehaltes und dem Ersatz von Nb(V) durch Nb(IV) innerhalb des Nb_2O_5 -Gitters zunächst nur Verlagerungen auftreten, bis bei einem Sauerstoffunderschub von 0,1 Atomen pro Niob, entsprechend einer Formel $\text{NbO}_{2,40}$, ein weiterer homogener Umbau nicht mehr möglich ist. Die hier beginnende Mischungslücke, innerhalb derer die Reflexe vom Pentoxyd und Dioxyd gleich-

zeitig beobachtet werden, erstreckt sich bis in unmittelbare Nähe des Dioxyds. Das Linienmuster einer Probe $\text{NbO}_{2,09}$ enthält noch Andeutungen der stärksten Pentoxydlinien, während das Diagramm bei $\text{NbO}_{2,05}$ schon völlig mit dem des reinen Dioxyds übereinstimmt.

Die Farbe der Oxydgemische zwischen Nb_2O_5 und NbO_2 nach dem Glühen war schwarz mit einer besonders bei hohen Sauerstoffgehalten bläulichen Tönung. Es ist bekannt, daß Nb_2O_5 , ebenso wie TiO_2 oder V_2O_5 , bei dem geringsten Sauerstoffverlust Verfärbungen erleidet. Auch die Probe $\text{NbO}_{2,47}$ besitzt dementsprechend bereits die intensiv dunkle Färbung der anderen Gemische.

NbO₂

Niobdioxyd wurde im Verlaufe der hier beschriebenen Versuche aus verschiedenen, sehr reinen Präparaten von Pentoxyd teils durch Reduktion mit Wasserstoff¹⁾, teils durch Umsetzung mit pulverförmigem Niobmetall hergestellt. Die so erhaltenen Dioxydproben waren schwarze Pulver; ihre formelmäßige Zusammensetzung wurde in jedem Falle auf analytischem Wege sichergestellt.

NbO_2 soll nach V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ Rutilstruktur mit den Gitterkonstanten $a = 4,77 \text{ \AA}$ und $c = 2,96 \text{ \AA}$ besitzen. Pulveraufnahmen von dem hier untersuchten reinsten NbO_2 enthielten jedoch neben dem Reflexmuster eines Gitters vom Rutiltyp stets noch mehrere zusätzliche, sehr schwache Linien, die sich in dessen tetragonale Indizierung nicht einbeziehen ließen, wie aus der Wiedergabe einer Auswertung in Tabelle 5 ersichtlich ist. Die überzähligen Interferenzen traten nach Lage und Zahl reproduzierbar auf, unabhängig von der Darstellungsart des Dioxyds und der Herkunft der Ausgangsmaterialien.

Man muß wohl auf Grund dieses Befundes annehmen, daß das Gitter von NbO_2 mit der Rutilstruktur nur nahe verwandt, nicht aber identisch ist; eine vollständige Aufklärung des Sachverhaltes ist nur von der röntgenographischen Prüfung an NbO_2 -Einkristallen zu erwarten.

¹⁾ Das Verhalten von Niobpentoxyd und niederen Oxydstufen des Niobs gegen Wasserstoff bei höheren Temperaturen ist Gegenstand verschiedener, kürzlich veröffentlichter Untersuchungen gewesen:

1. P. KLINGER, Techn. Mitteil. KRUPP, Forschungsber. 1939, S. 171.
2. G. GRUBE, O. KUBASCHEWSKI u. K. ZWIAUER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 885.
3. G. BRAUER, Naturwiss. 28 (1940), 30.
4. O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46 (1940), 284.

²⁾ Geochem. Verteilungsgesetze VI.

Tabelle 5
Pulverdiagramm von NbO_2
Kupfer $K\alpha$ -Strahlung, Kameradurchmesser 114,6 mm
Präparat aus $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2$, Präparatdurchmesser 0,5 mm

Nr.	Intensität	ϑ	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$h k l$	$\sin^2 \vartheta$ ber.
1	sss	12° 47'	0,0490		
2	st	13° 5'	0,0512	110	0,0505
3	sss	13° 18'	0,0529		
4	sss	13° 53'	0,0576		
5	sss	17° 20'	0,0888		
6	st	17° 39'	0,0919	101	0,0913
7	sss	18° 0'	0,0955		
8	m—s	18° 35'	0,1016	200	0,1010
9	s	20° 2'	0,1174	111	0,1165
10	sss	20° 50'	0,1265	210	0,1263
11	sss	22° 57'	0,1520		
12	sss	23° 26'	0,1582		
13	ss	23° 57'	0,1648		
14	ss	24° 26'	0,1711		
15	ss	25° 24'	0,1839		
16	st	26° 3'	0,1929	211	0,1923
17	sss	26° 23'	0,1975		
18	m	26° 45'	0,2026	220	0,2020
19	ss	28° 3'	0,2211		
20	ss	28° 30'	0,2277	300	0,2273
21	ss	29° 23'	0,2407		
22	m—	30° 9'	0,2523	310	0,2525
23	s	30° 56'	0,2642	002	0,2540
24	ss	31° 51'	0,2785		
25	ss	32° 17'	0,2853		
26	m	32° 50'	0,2940	301	0,2933
27	m—s	34° 8'	0,3149	112	0,3145
28	sss	35° 41'	0,3403		
29	sss	36° 20'	0,3510		
30	s	37° 9'	0,3647	202	0,3650
31	ss	37° 33'	0,3714		
32	sss	38° 26'	0,3864		
33	m—s	38° 50'	0,3932	321	0,3943
34	s	39° 24'	0,4029	400	0,4040
35	sss	39° 47'	0,4095		
36	ss	40° 8'	0,4155		
37	ss	40° 51'	0,4278	410	0,4293
38	sss	41° 57'	0,4469		
39	s^+	42° 18'	0,4529	330	0,4545
40	m—s	43° 3'	0,4660	222	0,4660
41	m—s	44° 44'	0,4953	411	0,4953
42	s	45° 14'	0,5041	420	0,5050
43 ¹⁾	m—s	45° 57'	0,5166	312	0,5165

Für die indizierten Reflexe gilt:

$$\sin^2 \vartheta = 0,02525 (h^2 + k^2) + 0,0660 l^2$$

$$a = 4,84 \text{ \AA}; \quad c = 2,99 \text{ \AA}; \quad c/a = 0,618$$

¹⁾ Die Wiedergabe der Vermessung ist aus Gründen der Raumersparnis hier abgebrochen worden. Es wurden bis $\vartheta = 70^\circ$ noch weitere 22 indizierbare und 16 nicht indizierbare Reflexe beobachtet.

Der Homogenitätsbereich von Niobdioxyd besitzt keine nachweisbare Ausdehnung. In keinem Falle konnte in Pulveraufnahmen eine Verschiebung der Linienlage beobachtet werden. In Richtung nach höheren Sauerstoffgehalten treten in den Diagrammen die Linien von Nb_2O_5 zwar erst bei einer Zusammensetzung $\text{NbO}_{2,09}$ auf, doch ließ sich zeigen, daß der röntgenographische Nachweis von Pentoxyd wegen dessen vergleichsweise schwachen Reflexen bei kleineren Sauerstoffgehalten noch nicht möglich ist: Die Mischung von etwa 90 Mol-% NbO_2 und 10 Mol-% $\text{NbO}_{2,5}$, entsprechend der Zusammensetzung $\text{NbO}_{2,05}$, die besonders zur Prüfung dieser Frage hergestellt wurde, ließ weder vor dem Erhitzen noch nachher Interferenzen von Nb_2O_5 erkennen.

Dagegen beträgt die Nachweisgrenze für NbO neben NbO_2 wenige Prozente in Übereinstimmung mit Erfahrungen an anderen Substanzgemischen, deren Komponenten etwa gleiche Absorption haben. Die Mischung aus etwa 95 Mol-% NbO_2 und 5 Mol-% NbO mit der analytisch ermittelten genauen Zusammensetzung $\text{NbO}_{1,94}$ zeigte vor und nach dem Homogenisieren deutlich einige Linien von NbO . Es ergibt sich daraus, daß der Sauerstoffgehalt der Verbindung NbO_2 auch nicht wesentlich unter den formelmäßigen sinken kann.

$\text{NbO}_2 - \text{Nb}$

Aus reinem Niobdioxyd und dem beschriebenen Niobmetallpulver von 99,7% Nb (Nb I) wurden Mischungen mit Sauerstoffgehalten zwischen NbO_2 und Nb hergestellt. Die daraus geformten Preßlinge wurden meist während 10—20 Minuten bei 1650—1700° geglüht. Bei Anwendung fein gepulverter und gut gemischter Ausgangskomponenten erfolgte so eine zuverlässige Homogenisierung, wie Pulveraufnahmen erkennen ließen. Einige im Anfang der Untersuchungen angefertigte Mischungen bedurften jedoch einer Erhitzung auf 1750—1770°, um in einem Gang vollständige Umsetzung in der angegebenen Zeit zu erzielen, da sie unter Verwendung eines grobkörnigen Niobmetallpräparates [Nb II¹)] hergestellt waren. Andererseits findet die Reaktion in besonders feinteiligen Gemischen auch bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen mit beträchtlicher Geschwindigkeit statt. So wird von FENDIUS²) die Herstellung von Nioboxyden bei 1050° aus lose in Quarzröhren gefüllten Mischungen von Nb_2O_5 und sehr feinem Niobpulver beschrieben.

¹) Orientierende Versuche, Niob mit 13% Tantal.

²) H. FENDIUS, Dissertation Hannover 1931.

Weiterhin wurden Oxydproben niederen Sauerstoffgehaltes auch durch Reduktion von NbO_2 mit Wasserstoff gewonnen. Allerdings führt dieser Prozeß nicht mehr zu reinen Oxyden, wenn der Sauerstoffgehalt unter den Wert für NbO sinkt¹⁾.

Die Preßlinge ließen sich nach dem Glühen von der Unterlage leicht ablösen. Die pulverisierten Oxydproben in dem Gebiet NbO_2 –Nb sind grau und haben ein um so helleres metallisches Aussehen, je höher ihr Niobgehalt ist. Aus dem Vergleich ihrer Pulverdiagramme, die sich in Abb. 3 schematisch zusammengestellt finden, geht hervor, daß außer den Linien vom Dioxyd und vom Metall nur ein einziges neues Interferenzmuster auftritt. Dies Muster ist für die Verbindung NbO charakteristisch, die damit erstmals mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Bei den Proben $\text{NbO}_{1,67}$ und $\text{NbO}_{1,46}$ finden sich die Linienmuster von NbO_2 und NbO , bei $\text{NbO}_{0,65}$ und $\text{NbO}_{0,10}$ die Muster von NbO und Nb überlagert.

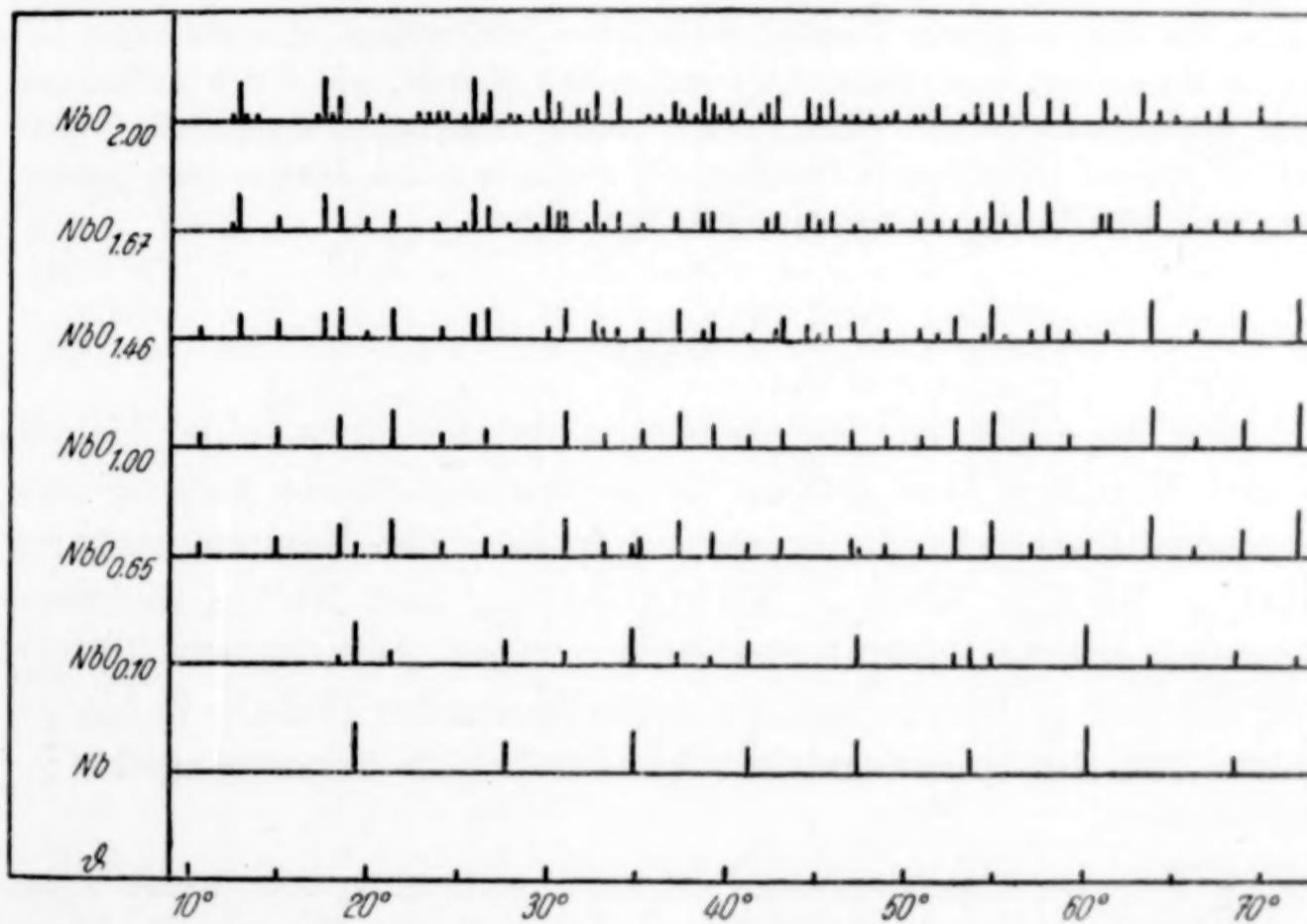


Abb. 3. Pulverdiagramme von Nioboxyden zwischen NbO_2 und Nb
(Schematische Darstellung, Kupfer $K\alpha$ -Strahlung)

Es ist bemerkenswert, daß kein Diniobtrioxyd Nb_2O_3 aufgefunden wurde, obwohl dessen Existenz früher stets für recht sicher gehalten worden ist. Diese Ansicht gründete sich wohl einerseits auf die Existenz analoger Verbindungen V_2O_3 und Ti_2O_3 , die beide gut be-

¹⁾ Vgl. Anm. S. 18.

kannt sind und Korundgitter besitzen¹⁾), andererseits auf die als Endprodukt von Reduktionsprozessen in wäßriger Lösung auftretenden Ionen mit dreiwertigem Niob, die einigermaßen beständig sind²⁾.

Die Feststellung vom Fehlen eines Oxyds Nb_2O_3 steht in Einklang mit neueren Befunden von GRUBE, KUBASCHEWSKI und ZWIAUER³⁾. Dagegen glaubte FENDIUS⁴⁾ aus Dichtebestimmungen und röntgenographischen Aufnahmen auf das Vorhandensein des Diniobtrioxyds in bei 1050° hergestellten Präparaten schließen zu können. Da die Möglichkeit bestand, daß bei veränderter Temperatur auch andere Phasenverhältnisse vorliegen könnten, wurden die Angaben von FENDIUS überprüft, und es wurde ein Präparat $\text{NbO}_{1,50}$ genau nach der von ihm beschriebenen Methode hergestellt. Die Ausgangsstoffe, Nb_2O_5 und ein besonderes feinpulveriges Niobmetall (Nb III)⁵⁾, wurden dabei innig verrieben und im evakuierten Quarzröhren durch Erhitzen auf 1050° während 3 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen unterschied sich dieses Präparat im Pulverdiagramm von dem bei höherer Temperatur dargestellten, gleich zusammengesetzten lediglich durch die geringere Schärfe der Interferenzlinien; alle seine Reflexe konnten ausnahmslos einer der Phasen NbO_2 oder NbO zugeordnet werden. Die Gitterkonstante, die dem in diesem Gemisch enthaltenen NbO zukam, stimmte völlig mit der an Präparaten von reinem NbO ermittelten überein, wie durch Aufnahmen nach der asymmetrischen Methode mit großer Genauigkeit festgestellt wurde. Für die hiervon abweichende Deutung, die FENDIUS seinen Diagrammen gegeben hat, kann eine Erklärung nicht angeführt werden.

NbO

Im Gegensatz zu den niedersten Oxyden verwandter Metalle besitzt NbO kein über größere Konzentrationsbereiche ausgedehntes Homogenitätsgebiet. Es wurden Präparate der Zusammensetzung $\text{NbO}_{1,04}$, $\text{NbO}_{1,00}$, $\text{NbO}_{0,98}$, $\text{NbO}_{0,97}$, $\text{NbO}_{0,94}$ und $\text{NbO}_{0,89}$ röntgenographisch auf das erste Auftreten von Linien benachbarter Phasen und auf geringe Änderungen der Gitterkonstanten (Tabelle 6) hin geprüft. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

¹⁾ V_2O_3 vgl. C. H. MATHEWSON, E. SPIRE u. C. H. SAMANS, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **20** (1932), 357; E. HOSCHEK u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 63. Ti_2O_3 vgl. P. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 362.

²⁾ G. GRUBE u. H. L. GRUBE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 771.

³⁾ G. GRUBE, O. KUBASCHEWSKI u. K. ZWIAUER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 885.

⁴⁾ H. FENDIUS, Dissertation, Hannover 1931.

⁵⁾ 99,1% Nb, vgl. S. 6.

Zusammen-setzung	Darstellungs-art	Pulverdiagramm	Gitterkonstante NbO (asymmetr. Methode)
NbO _{1,04}	NbO ₂ + Nb	{ schwache NbO ₂ -Reflexe	4,2016 ± 0,0003 Å
NbO _{1,00}	Nb ₂ O ₅ + H ₂	NbO rein	4,2014 ± 0,0005 Å
NbO _{0,98}	NbO ₂ + Nb	NbO rein	4,2018 ± 0,0004 Å
NbO _{0,97}	NbO ₂ + Nb	NbO rein	—
NbO _{0,94}	NbO ₂ + Nb	{ Nb-Linien zweifelhaft	4,2016 ± 0,0003 Å
NbO _{0,89}	NbO ₂ + Nb	{ Nb-Linien deutlich	—
			4,2013 ± 0,0003 Å

Tabelle 6
Bestimmung der Gitterkonstante von NbO

Präparat	Aufn.-Temp.	$\frac{1}{2}$ Film-Umfang mm	Σh^2	λ	φ	a_t	a_{Mittel}
NbO _{1,04} (NbO ₂ + Nb bei 1680°)	18°	179,54	27 27 35 29 29 36	α_1 α_2 β α_1 α_2 β	18° 5' 2'' 17° 37' 12'' 12° 1' 52'' 9° 51' 0'' 8° 58' 23'' 7° 14' 35''	4,2018 4,2015 4,2020 4,2015 4,2015 4,2015	4,2016 ± 0,0003 Å
Dicke: 0,12 mm	20°	179,52	27 27 35 29 29 36	α_1 α_2 β α_1 α_2 β	18° 1' 26'' 17° 35' 49'' 11° 58' 55'' 9° 50' 20'' 8° 59' 56'' 7° 13' 8''	4,2004 4,2010 4,2013 4,2015 4,2018 4,2013	4,2014 ± 0,0005 Å
NbO _{1,00} (Nb ₂ O ₅ + H ₂ 1550/1700°) Dicke: 0,15 mm	22°	179,77	27 27 35 29 29 36	α_1 α_2 β α_1 α_2 β	18° 3' 4'' 17° 37' 17'' 12° 1' 37'' 9° 51' 43'' 9° 02' 10'' 7° 17' 49''	4,2011 4,2015 4,2019 4,2016 4,2022 4,2020	4,2018 ± 0,0004 Å
NbO _{0,97} (NbO ₂ + Nb bei 1680°) Dicke: 0,12 mm	18,5°	179,61	27 27 35 29 29 36	α_1 α_2 β α_1 α_2 β	18° 3' 54'' 17° 37' 37'' 11° 59' 20'' 9° 50' 6'' 9° 0' 29'' 7° 15' 58''	4,2014 4,2017 4,2014 4,2014 4,2019 4,2017	4,2016 ± 0,0003 Å
NbO _{0,89} (NbO ₂ + Nb bei 1650°) Dicke: 0,13 mm	22°	179,25	27 27 35 29 29 36	α_1 α_2 β α_1 α_2 β	18° 2' 17'' 17° 35' 56'' 11° 58' 30'' 9° 49' 44'' 8° 57' 0'' 7° 14' 35''	4,2009 4,2011 4,2012 4,2013 4,2013 4,2015	4,2013 ± 0,0003 Å

Berücksichtigt man die bekannte Grenze des qualitativen röntgenographischen Nachweises in Pulvergemischen, die einige Prozente zu betragen pflegt, so ergibt sich, daß die Phase NbO keinen Sauerstoffüberschuß über die formelmäßige Zusammensetzung hinaus enthalten, und daß auch die Abweichung nach höheren Metallgehalten hin höchstens 0,05 g-Atome betragen kann. Die Konstanz der Gitterparameter der verschiedenen Oxydproben spricht überhaupt gegen die Möglichkeit einer veränderlichen Zusammensetzung von NbO.

Kristallstruktur von NbO

Aus den erhaltenen Pulverdiagrammen gelang es, die Struktur von NbO zu ermitteln. Tabelle 7 enthält die vollständige Auswertung einer solchen Aufnahme und zeigt, daß alle Interferenzen sich durch eine kubische quadratische Form wiedergeben lassen. Die Indizierung enthält alle möglichen Netzebenen ohne gesetzmäßige Auslöschungen. Es sind daher für die Gitterermittelung die Raumgruppen O_h^1 , O^1 , T_d^1 , T_h^1 und T^1 in erster Linie heranzuziehen. Aus der pyknometrisch unter Xylol von 0° bestimmten, auf Wasser von 4° bezogenen Dichte 7,30¹⁾ für ein Pulverpräparat der Zusammensetzung NbO_{1,00} berechnet man die Atomzahl im Elementarbereich zu $6,02 \sim 6$, entsprechend 3 Niob- und 3 Sauerstoffatomen. In allen genannten Raumsystemen können die 3 konstituierenden Niobatome, die infolge ihres hohen Streuvermögens den Interferenzvorgang vorwiegend bestimmen, offenbar allein in der Punktlage: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ lokalisiert werden. In der Tat ergibt eine Berechnung der Reflexintensitäten auf Grund einer solchen Anordnung der Niobatome ohne Berücksichtigung der vom Sauerstoff herrührenden Strahlung recht gute Übereinstimmung mit den beobachteten Linien- schwärzungen.

Darüber hinaus wurde jedoch versucht, auch den geringen Einfluß der Sauerstoffatome auf die Linienintensitäten zu erfassen. Wenn man einmal kubische Symmetrie des Gesamtgitters postuliert, so stehen für die Unterbringung dieser Atome zwischen den auf $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ festgelegten Niobatomen zunächst die Koordinatenwerte $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$, die eine dreizählige, nach der strengen Strukturtheorie zu fordernde Punktlage bilden, weiterhin aber auch die Räume um $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ und um 000 zur Verfügung. In allen solchen Anordnungen würde die Entfernung benachbarter Niob- und Sauerstoffatome den

¹⁾ H. FENDIUS interpolierte aus seinen Messungen $D_{\text{sp}}^{25} = 7,019$ für die Zusammensetzung NbO_{1,0}.

Tabelle 7
Pulverdiagramm von NbO
Kupfer K_{α} -Strahlung, Kameradurchmesser 114,6 mm
Präparat aus $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2$, 1700°. Präparatdicke 0,4 mm

Nr.	Intensität	θ	$\sin^2 \theta$ gef.	$h k l$	$\sin^2 \theta$ ber.
1	ss	10° 33'	0,0335	100	0,0335
2	s	15° 00'	0,0670	110	0,0670
3	m	18° 27'	0,1002	111	0,1005
4	m^+	21° 27'	0,1335	200	0,1340
5	ss	24° 09'	0,1674	210	0,1675
6	s	26° 41'	0,2017	211	0,2009
7	m^+	31° 09'	0,2676	220	0,2679
8	ss	33° 17'	0,3011	300 + 221	0,3014
9	ss^+	35° 21'	0,3348	310	0,3349
10	m^+	37° 21'	0,3681	311	0,3684
11	m^-	39° 20'	0,4018	222	0,4019
12	ss^-	41° 18'	0,4356	320	0,4354
13	s	43° 12'	0,4686	321	0,4689
14	s	47° 05'	0,5363	400	0,5358
15	ss	48° 54'	0,5679	410 + 322	0,5693
16	ss	50° 53'	0,6019	411 + 330	0,6028
17	m	52° 50'	0,6350	331 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	0,6356
18		53° 03'	0,6387		0,6386
19	st	54° 51'	0,6686	420 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	0,6690
20		55° 06'	0,6726		0,6722
21	ss^+	56° 56'	0,7023	421 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	0,7025
22		57° 12'	0,7066		0,7058
23	ss	59° 05'	0,7360	332 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	0,7359
24		59° 17'	0,7390		0,7394
25	stst	63° 38'	0,8028	422 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	0,8028
26		63° 56'	0,8067		0,8066
27	ss	66° 11'	0,8370	500 + 430 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	0,8363
28		66° 27'	0,8404		0,8402
29	m	68° 51'	0,8698	510 + 431 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	0,8697
30		69° 14'	0,8743		0,8739
31	stst	71° 53'	0,9033	511 + 333 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	0,9032
32		72° 17'	0,9074		0,9075

Kupfer K_{α} -Strahlung: $\sin^2 \theta = 0,03349 (h^2 + k^2 + l^2)$, $a = 4,205 \text{ \AA}$

Kupfer K_{α_1} -Strahlung: $\sin^2 \theta = 0,03345 (h^2 + k^2 + l^2)$, $a = 4,203 \text{ \AA}$

Kupfer K_{α_2} -Strahlung: $\sin^2 \theta = 0,03362 (h^2 + k^2 + l^2)$, $a = 4,203 \text{ \AA}$

Mittel: $a = 4,203 \text{ \AA}$

Röntgendiffiziente: $D. = 7,26$.

Wert von 2 \AA nicht unterschreiten, der für diesen Abstand erwartet werden kann. Eine weitere Lokalisierungsmöglichkeit für Sauerstoff in der Nähe der 8 Punkte, die flächenzentrierte Gitter mit den Ausgangsstellen $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ bilden, führt zu einem Abstand Nb-O von 1,8 \AA und zu einer unwahrscheinlichen Inselbildung von Sauerstoffatomen. Es wurden daher nur die folgenden plausiblen Möglichkeiten der Gesamtanordnung diskutiert:

3 Niob		3 Sauerstoff
stets in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2},$ $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	(1) (2) (3) (4) (5)	nicht berücksichtigt in $\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}$ statist. verteilt über $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}$ statist. verteilt über 000 und $\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}$ statist. verteilt über $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 000$ u. $\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}$

Der Strukturfaktor lautet dann für die verschiedenen Fälle:

- (1) $S = S_{Nb} = F_{Nb} [\cos \pi (h+k) + \cos \pi (h+l) + \cos \pi (k+l)],$
- (2) $S = S_{Nb} + F_O [\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l],$
- (3) $S = S_{Nb} + \frac{3}{4} F_O [\cos \pi (h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l],$
- (4) $S = S_{Nb} + \frac{3}{4} F_O [1 + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l],$
- (5) $S = S_{Nb} + \frac{3}{5} F_O [1 + \cos \pi (h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l].$

Die hiermit nach bekannten Beziehungen unter Berücksichtigung von winkelabhängigen Atomfaktoren F_{Nb} und F_O , LORENTZ- und Polarisationsfaktor, Flächenhäufigkeit und Absorption im Präparat errechneten Intensitätswerte sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Es

Tabelle 8.
Vergleich berechneter Intensitäten und beobachteter Linien-
schwärzungen im Pulverdiagramm von NbO

$h k l$	Intensität berechnet					Intensität gefunden
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
100	59	38	59	29	46	ss
110	59	82	59	59	47	s
111	211	145	145	179	170	m
200	118	165	165	165	165	m^+
210	40	28	40	23	32	ss
211	32	42	32	32	26	s
220	103	137	137	137	137	m^+
221 + 300	25	19	25	16	21	ss
310	18	23	18	18	15	ss^+
311	149	115	115	132	131	m^+
222	46	57	57	57	57	m^-
320	14	11	14	10	12	ss^-
321	28	35	28	28	25	s
400	32	40	40	40	40	s
322 + 410	29	23	29	20	25	ss
330 + 411	23	28	23	23	20	ss
331	140	114	114	123	125	m
420	149	180	180	180	180	st
421	37	29	37	26	31	ss^+
332	20	24	20	20	17	ss
422	218	264	264	264	264	stst
430 + 500	34	28	34	25	31	ss
431 + 510	102	123	102	102	90	m
333 + 511	495	405	405	446	438	stst

ergibt sich ein geringer Vorsprung der Anordnung (2) hinsichtlich Güte der Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten.

Für diese Anordnung:

$$\begin{array}{l} \text{Nb in } \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \\ \text{O in } \frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2} \end{array}$$

gehen Rechnung und Beobachtung bestens parallel.

Zur näheren Charakterisierung des Gitters ist noch festzustellen, daß die Koordinationssphäre jedes Teilchen aus 4 Atomen der anderen Sorte besteht, von denen es quadratisch umgeben wird.

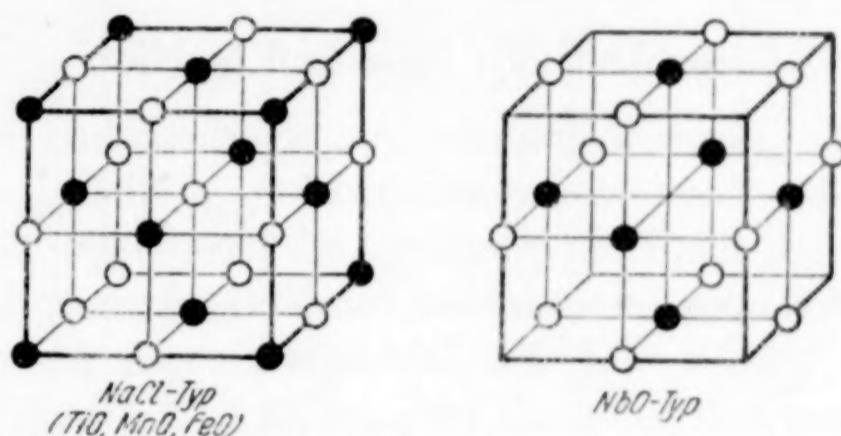


Abb. 4. Vergleich der Gitter vom Steinsalztyp und NbO-Typ

Der Abstand der ungleichnamigen Nachbar teilchen beträgt dabei $a/2 = 2,10 \text{ \AA}$, während sich gleichnamige Atome erst in einer Entfernung von $a/2\sqrt{2} = 2,97 \text{ \AA}$ befinden. Dieser Betrag von $2,1 \text{ \AA}$ für den kleinsten Abstand Nb-O steht im Einklang mit den entsprechenden Werten, die sich aus dem Gitter von NbO_2 zu $\sim 2,0 \text{ \AA}^1)$ und dem Gitter des Niobits, $(\text{Fe, Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$, zu $2,0 \text{ \AA}^2)$ ableiten lassen.

Der hier für NbO vorgeschlagene Strukturtyp steht bisher ohne Analogiefälle da. Er besitzt Ähnlichkeit mit einem Gitter vom Steinsalztyp und kann aus diesem durch Entfernung zweier Atome pro Elementarzelle, je einem von jeder Teilchensorte, abgeleitet werden. Man kann das NbO-Gitter demnach als eine NaCl-Struktur mit einer gesamten Gitterplatzbesetzung von nur 75% und mit 25% geordnet verteilten Lücken auffassen (Abb. 4).

Es drängt sich der Vergleich mit dem Oxyd TiO auf, in dessen „Steinsalz“-Gitter von EHRLICH³⁾ ebenfalls eine erhebliche Fehlbesetzung von Leerstellentypus, allerdings statistischer Natur, ermittelt wurde. An der oberen Grenze des breiten Homogenitätsbereiches von TiO sind nach EHRLICH praktisch alle Sauerstoffstellen,

¹⁾ Mit einem willkürlichen Parameter $u = 0,29$ berechnet.

²⁾ Strukturbericht, Bd. II, 337/8.

³⁾ P. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 362.

an der unteren Grenze alle Titanstellen voll besetzt. Mit der zunehmenden Ausfüllung einer Art von Gitterplätzen geht die Abnahme der Besetzung der anderen Art einher, so daß die Gesamtsumme aller von Atomen ausgefüllten Plätze im gesamten Phasenbereich stets bei etwa 85% liegt.

In beiden Verbindungen, TiO und NbO , scheint ein gewichtiger energetischer Grund der vollen Besetzung aller räumlich möglichen Gitterplätze und der Ausbildung des normalen Steinsalztyps entgegenzustehen.

Löslichkeit von Sauerstoff in Niob

Durch die Pulverdiagramme von synthetischen metallreichen Proben mit den Zusammensetzungen $NbO_{0,10}$, $NbO_{0,07}$ und $NbO_{0,05}$, welche auch nach dem Homogenisieren bei $1600-1700^\circ$ alle mehr oder weniger deutlich noch Interferenzen von NbO erkennen ließen, konnte nachgewiesen werden, daß das Lösungsvermögen des reinen Niobgitters für Sauerstoff jedenfalls geringer als 0,05 Atome je Niobatom (oder kleiner als 0,8 Gew.-%) sein muß.

Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten des Niobgitters, die an Präparaten verschiedener Zusammensetzung ausgeführt wurden, ergaben keine weiteren Anhaltspunkte für eine exakte Bestimmung der Löslichkeitsgrenze. Die Zusammenstellung in der folgenden Tabelle enthält alle hierüber gesammelten Daten (Einzelheiten der Filmauswertung in Tabelle 9):

Zusammensetzung der Probe	Befund im Diagramm	Gitterkonstante von Nb in Å (asymm. Methode)	Duktilität d. gesinterten Preßlings
98,25% Nb	$NbO_{0,104}$ NbO-Linien deutlich	—	spröde
98,75% Nb	$NbO_{0,074}$ einige NbO-Linien, schwach	$\{ 3,3006 \pm 0,0004$ $3,3009 \pm 0,0004$	kaum duktil
99,20% Nb	$NbO_{0,047}$ 3 NbO-Linien äußerst schwach	—	etwas duktil
99,75% Nb	$NbO_{0,015}$ keine NbO-Linien	$\{ 3,3000 \pm 0,0004$ $3,3001 \pm 0,0002$	etwas duktil

Die geringe Differenz der bei den Bruttozusammensetzungen 99,75 und 98,75% Nb bestimmten Gitterkonstanten ist kaum größer als der der Einzelmessung anhaftende Fehler und liegt in Richtung einer Gitteraufweitung durch den Einbau von Sauerstoffatomen. Eine solche Änderung würde zwar im Widerspruch zu den Anschau-

Tabelle 9
Bestimmung der Gitterkonstante von Nb

Präparat	Aufn.-Temp.	$\frac{1}{2}$ Film-Umfang mm	Σh^2	λ	φ	a_t	a_{Mittel}
99,75% Nb Dicke: 0,18 mm	22°	179,60	16 16 20 18 18	α_1 α_2 β α_1 α_2	21° 17' 6'' 20° 53' 2'' 19° 40' 52'' 8° 47' 38'' 7° 47' 31''	3,3000 3,2993 3,2996 3,3001 3,2999	3,3000 $\pm 0,0004 \text{ \AA}$
99,75% Nb Dicke: 0,15 mm	20°	179,82	16 16 20 18 18	α_1 α_2 β α_1 α_2	21° 17' 53'' 20° 55' 23'' 19° 43' 16'' 8° 46' 59'' 7° 48' 32''	3,3002 3,3001 3,3002 3,3000 3,3001	3,3001 $\pm 0,0002 \text{ \AA}$
98,75% Nb synth. 1680° Dicke: 0,18 mm	21°	179,24	16 16 20 18 18	α_1 α_2 β α_1 α_2	21° 18' 50'' 20° 55' 34'' 19° 45' 29'' 8° 51' 0'' 7° 55' 16''	3,3006 3,3002 3,3010 3,3006 3,3008	3,3006 $\pm 0,0004 \text{ \AA}$
	18,5°	179,26	16 18 18	α_1 α_1 α_2	21° 20' 13'' 8° 52' 26'' 7° 56' 42''	3,3011 3,3008 3,3011	3,3009 $\pm 0,0004 \text{ \AA}$

ungen NEUBURGER's¹⁾ stehen, der besonders auf Grund der Angaben von MATHEWSON, SPIRE und SAMANS²⁾ für geringe Mengen gelösten Sauerstoffs einen kontrahierenden Einfluß auf die Gitter von Vanadin, Niob und Tantal annimmt. Die neueren Erfahrungen an den festen Lösungen von Sauerstoff in Zirkon³⁾, Titan⁴⁾ und Vanadin⁵⁾ zeigen jedoch, daß hier mit dem Einbau des Nichtmetalles eine Gitteraufweitung verbunden ist. Allerdings äußert sich auch gerade in diesen Fällen der komplexe Vorgang der Bildung solcher Einlagerungsphasen — dilatierende Wirkung der Massenzunahme, kontrahierende Wirkung zusätzlich auftretender Bindungskräfte — in ungleichmäßigen Änderungen der Gitterdimensionen.

Ein reines, von Sauerstoff völlig freies Niobmetall stand für eigene Messungen nicht zur Verfügung; die zuverlässigsten neueren

¹⁾ M. C. NEUBURGER, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **93** (1936), 312.

²⁾ C. H. MATHEWSON, E. SPIRE u. C. H. SAMANS, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **19** (1931), 357.

³⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59** (1940), 161.

⁴⁾ P. EHRLICH, Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941), 53.

⁵⁾ P. EHRLICH, Vortrag auf der Tagung der Arbeitsgr. anorgan. Chem. des VDCh. am 16. 5. 1941 in Prag, nach Untersuchungen von W. KLEMM u. L. GRIMM.

Bestimmungen¹⁾ führten zu Werten für die Gitterkonstante um $a = 3,294 \text{ \AA}$. Unter der Annahme, daß die an den beschriebenen Proben beobachteten größeren Werte von $\sim 3,300 \text{ \AA}$ in ursächlichen Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt der Metallphase gebracht werden dürfen, kann man auf eine Löslichkeitsgrenze für Sauerstoff bei 99,70% Metall extrapolieren.

Es ist aber weiterhin auch noch darauf hinzuweisen, daß die Proben, an denen die Messungen ja stets bei Zimmertemperatur erfolgten, zur Homogenisierung und bei der Zerkleinerung²⁾ verschiedene thermische Behandlungsgänge durchmachten, welche das Erreichen stabiler oder übereinstimmender Endzustände nicht sicher gewährleistet erscheinen lassen. Vielmehr befinden sich alle Präparate bei derartigen Untersuchungen noch in metastabilen Gleichgewichtszuständen, die denjenigen sogenannter Einfriertemperaturen entsprechen, bei welchen im Laufe des Abkühlungsvorganges eine starke Hemmung der Gleichgewichtseinstellung einsetzt. Eine genaue Festlegung der Grenze der Metallphase im System Nb-O und deren Temperaturabhängigkeit muß daher anderen Untersuchungen mit besonders reinem Metall und gut definierter Beobachtungstemperatur vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung

Es werden Zahl und Konstitution der Phasen des binären Systems Nb-O mit präparativen, analytischen und röntgenographischen Verfahren untersucht. Danach existieren nur die Nioboxyde Nb_2O_5 , NbO_2 und NbO mit kleinen Homogenitätsgebieten. Sie sind alle durch ausgedehnte heterogene Zustandsgebiete voneinander und vom Niobmetall abgegrenzt.

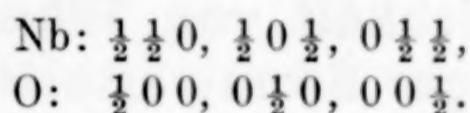
Nb_2O_5 vermag 3 Modifikationen zu bilden, die verschiedene, bisher noch unbekannte Kristallgitter besitzen. Durch Glühbehandlung kann eine Umwandlung der 3 Formen ineinander nur einsinnig bewirkt werden. Eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes von Nb_2O_5 bis zur Entfernung von 0,1 Atomen Sauerstoff pro Niob ist noch in homogener Phase möglich, das Kristallgitter erleidet dabei eine kontinuierliche Veränderung.

NbO_2 besitzt kein Homogenitätsgebiet nachweisbarer Breite. Seine Struktur weicht vermutlich vom einfachen Rutiltyp ein wenig ab.

¹⁾ Vgl. Zusammenstellung in A. E. VAN ARKEL, Reine Metalle, Berlin 1939.

²⁾ Die metallreichsten Proben konnten ebenso wie das reine Metall nur durch Hydrierung bei 600° , Pulvern des spröden Hydrids und Wiederabpumpen des Wasserstoffs bei 1200° zerkleinert werden. Vgl. auch S. 5/6.

Die Verbindung NbO hat ebenfalls einen äußerst schmalen Homogenitätsbereich. Sie kristallisiert in einem eigenen Gittertyp, der dem von Steinsalz nahesteht, aber keine so gute Raumerfüllung der Atome besitzt wie dieses. Die Elementarzelle ist kubisch mit $a = 4,202 \text{ \AA}$ und enthält 3 NbO in den Punktlagen:



Die Dichte von NbO ergibt sich zu 7,30 aus pyknometrischen und zu 7,26 aus röntgenographischen Daten.

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Niobmetall ist geringer als 0,05 Atome Sauerstoff je Niobatom.

Die Darstellung von reinem Niobpentoxyd aus Koppit wird beschrieben; dabei findet ein neues Abtrennungsverfahren für Titan Verwendung.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1941.

Die Löslichkeit von Silberbromid in wäfigriger Bromwasserstoffsäure

[Komplexverbindungen II¹⁾]

Von W. ERBER

Mit 2 Abbildungen im Text

Anschließend an die Untersuchung der Löslichkeit von AgCl in HCl_{aq} (vgl. I) maß ich die Löslichkeit von AgBr in HBr_{aq} in weitem Konzentrationsbereich bei 0° und 25°; in der Literatur stehen hierfür nur die Messungen von DEDE und WALTHER²⁾ bei drei Verdünnungen zur Verfügung.

Die Meßmethodik ist in der ersten Mitteilung¹⁾ beschrieben worden. Sie wurde durch Verlegung des Filters in das Ende des

Kapillarhebers verbessert. Diese Anordnung war leichter zu temperieren als die früher gewählte (Abb. 1).

Die aus hochkonzentrierter HBr durch Sättigen mit AgBr entstehenden Komplexlösungen sind goldgelb gefärbt³⁾.

Tabelle 1 und Abb. 2 bringen die Meßergebnisse. Aus ihnen folgt:

1. Das spezifische Volumen der gesättigten Lösungen lässt sich streng additiv aus den Volumina der Stammlösungen und des Silberbromids berechnen (Tabelle 1, zweit- und drittletzte Spalte).

2. Die Löslichkeit geht, mit Ausnahme der niedrigsten und höchsten Konzentrationen, mit der 4ten (genauer: 3,9ten) Potenz der HBr-Konzentration (vgl. die Konstanz des Ausdrucks $\frac{m_{\mathfrak{K}}}{m_{\text{Br}}^4}$, Tabelle 1, letzte Spalte; m = Molarität in val/L , \mathfrak{K} = Abkürzung für den Komplex).

¹⁾ I: W. ERBER u. A. SCHÜHLY, J. prakt. Chem. **158** (1941), 176.

²⁾ L. DEDE u. T. WALTHER, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 185.

³⁾ Die Farbe entsteht bereits beim Schütteln im zugeschmolzenen Gefäß, kann also nicht auf nachträglicher Oxydation beruhen.

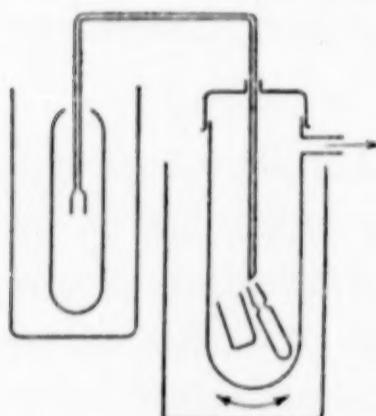
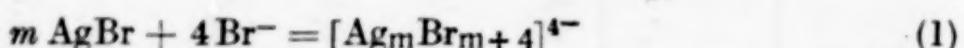


Abb. 1
Absaugvorrichtung

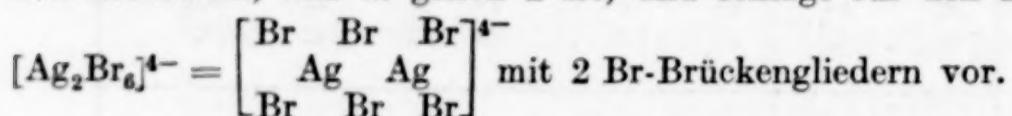
Tabelle 1
Meßergebnisse

Temp.	Stammlösungen			gesättigte Lösungen						$K_1 \cdot 10^5$	
	% HBr	$d_4^{2,5}$	d_4^0	% AgBr	% HBr	% H ₂ O	$d_4^{2,5}$	d_4^0	m_{AgBr} val/L	m_{HBr} val/L	
25°	47,8 ₅	1,484 ₈	1,501 ₀	2,95	46,4 ₂	50,6 ₃	1,520 ₄	1,532 ₉	0,239	8,72	0,657 ₉
0°	„	1,375 ₈	1,389 ₀	2,68	46,5 ₅	50,7 ₇	0,219	0,219	8,82	8,82	5,2
25°	40,1 ₅	1,360 ₄	1,374 ₇	1,58	39,4 ₆	58,9 ₆	1,393 ₃	1,404 ₁	0,117 ₂	6,79	0,718 ₀
0°	„	1,332 ₄	1,322 ₇	1,41	39,5 ₂	59,0 ₇	0,105 ₄	0,105 ₄	6,86	6,86	6,0
25°	38,9 ₄	1,278 ₇	1,230 ₀	1,40	38,3 ₉	60,2 ₁	1,374 ₉	1,387 ₉	0,102 ₅	6,52	0,726 ₈
0°	„	1,220 ₈	0,26 ₅	1,26	38,4 ₆	60,2 ₈	0,093 ₀	0,093 ₀	6,60	6,60	0,727 ₃
25°	36,7 ₂	1,215 ₆	0,218 ₀	1,08	36,3 ₅	62,5 ₇	1,344 ₂	0,077 ₂	6,04	6,04	0,744 ₃
0°	34,8 ₂	1,165 ₆	1,174 ₃	0,77	34,5 ₆	64,6 ₇	1,331 ₀	0,054 ₆	5,68	5,68	0,744 ₀
25°	32,2 ₀	1,165 ₆	1,174 ₃	0,59	32,0 ₁	67,4 ₀	1,285 ₂	0,040 ₄	5,08	5,08	0,778 ₄
25°	26,8 ₀	1,165 ₆	1,174 ₃	0,26 ₅	26,7 ₃	73,0 ₀	1,223 ₃	0,017 ₃	4,04	4,04	0,817 ₆
0°	„	1,165 ₆	1,174 ₃	0,21 ₈	26,7 ₄	73,0 ₄	1,232 ₆	0,014 ₃	4,07	4,07	6,7
25°	21,1 ₀	1,165 ₆	1,174 ₃	0,10 ₆	21,0 ₈	78,8 ₁	1,166 ₆	1,175 ₀	0,0066	3,04	0,857 ₁
0°	„	1,165 ₆	1,174 ₃	0,072	21,0 ₉	78,8 ₄	1,166 ₆	1,175 ₀	0,0045	3,06	0,857 ₂
25°	14,7 ₄	1,109 ₀	1,115 ₄	0,029 ₆	14,7 ₄	85,2 ₄	1,109 ₄	1,115 ₈	0,0017 ₅	2,02	0,901 ₅
0°	„	1,109 ₀	1,115 ₄	0,018 ₀	14,7 ₄	85,2 ₄	1,109 ₄	1,115 ₈	0,0010 ₇	2,03	0,901 ₄

Ich möchte daraus auf die Gültigkeit des klassischen Massenwirkungsgesetzes schließen:



Nach theoretischen Erwägungen hat Ag in diesem Komplex wahrscheinlich die Koordinationszahl vier, ein einkerniger Komplex ist daher schwer vorzustellen. Ich nehme an, daß m gleich 2 ist, und schlage für den Komplex die Formel



Vgl. den Bau von Fe_2Cl_6 , Au_2Br_6 , sowie zahlreichen Pd-Verbindungen¹⁾.

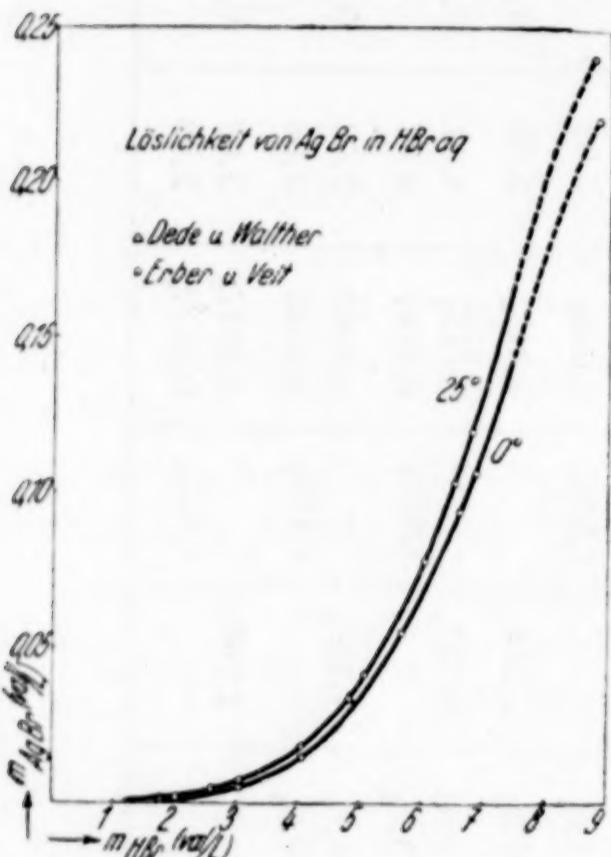


Abb. 2

Löslichkeit von Silberbromid ist unabhängig von jeder Annahme über die Komplexzusammensetzung. Er hängt von der Konzentration ab und beträgt beispielsweise für eine 4 n-HBr-Lösung $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-11}$.

Ein Vergleich mit der Beständigkeit anderer Ag-Komplexe wird in der folgenden Mitteilung vorgenommen.

4. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist — mit Ausnahme der niedrigsten Konzentrationen — nahe konstant (siehe Abb. 3, S. 43 der folgenden Mitteilung) und beträgt 1,007 je Grad. Aus dieser Zahl berechnen wir nach einer in I gegebenen Beziehung (und mit denselben Einschränkungen) die letzte Lösungswärme des Silberbromids in Bromwasserstoffsäure zu

$$Q_L = -0,5 \text{ kcal/1 Mol AgBr.}$$

¹⁾ A. BURAWOY u. C. S. GIBSON, J. chem. Soc. [London] 1935, 217.

²⁾ Über die Ermittlung von K und α vgl. I.

3. Die Beständigkeit des Komplexes, die durch die Beständigkeitskonstante oder durch den Zerfallsgrad gekennzeichnet werden kann.

Die Beständigkeitskonstante²⁾ berechnet sich für den oben vorgeschlagenen Komplex $[\text{Ag}_2 \text{Br}_6]^{4-}$ zu $K = 1,3 \cdot 10^{10}$ (auf 1 Mol gelöstes AgBr berechnet), entsprechend einer freien Bildungsenergie

$$\Delta F^\circ = 14 \text{ kcal.}$$

Der Zerfallsgrad²⁾

$$\alpha = \frac{m_{\text{Ag}^+}}{m_{\text{Ag gesamt, gelöst}}}$$

Durch Abzug der Lösungswärme des AgBr in Wasser [— 20 kcal nach BUTLER¹⁾] erhält man die Komplexbildungswärme aus den gelösten Ionen:

$$Q_K = + 19,5 \text{ kcal/Mol AgBr}.$$

Für die verständnisvolle Mitarbeit bei der Ausarbeitung der Methode, der Durchführung und Auswertung der Messungen danke ich Frl. stud. chem. H. VEIT.

¹⁾ J. A. V. BUTLER, Z. physik. Chem. 113 (1924), 279.

**Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität,
Anorganische Abteilung.**

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1941.

Die Löslichkeit von Silberjodid in wäfigriger Jodwassersoffsäure

[Komplexverbindungen III¹⁾]

Von W. ERBER

Mit 3 Abbildungen im Text

Als Abschluß dieser Reihe und als Ergänzung zu einer früheren Studie²⁾ untersuchte ich die Löslichkeit von AgJ in HJ_{aq} in Abhängigkeit von der HJ-Konzentration und von der Temperatur (25° und 0°); im Schrifttum ist darüber nichts zu finden.

Bei 25° wählte ich zwei Methoden:

- Die Aufsättigung von HJ-Stammlösungen mit überschüssigem AgJ (Gleichgewichtseinstellung von unten).
- Die Verdünnung einer gesättigten „Ur“-Lösung (Gleichgewichtseinstellung von oben).

Die Punkte beider Reihen liegen auf einer Kurve; das Gleichgewicht wurde daher sicher erreicht.

Bei 0° wurde lediglich nach der Methode a gemessen.

Zur Gleichgewichtseinstellung durch Verdünnung (Reihe b) ist folgendes zu bemerken:

Die „Ur“lösung (aus hochkonzentrierter HJ durch Sättigen mit AgJ hergestellt) blieb beim Verdünnen mit H₂O zunächst klar, erst nach beträchtlichem Wasserzusatz fiel ein bleibender Niederschlag aus. Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung ist in der Form der Löslichkeitskurve zu suchen, wie noch gezeigt werden wird. Der Niederschlag ist grobkristallin und besteht aus AgJ, wie durch die SCHREINEMAKER'sche Restmethode nachgewiesen wurde (vgl. S. 40).

Beim Abkühlen der bei 25° mit AgJ gesättigten hochkonzentrierten Säure fallen dünne, durchsichtige Blättchen aus. Ich vermutete zunächst, die von ST. CLAIRE-DEVILLE³⁾ beschriebene Verbindung AgJ·3HJ vor mir zu haben;

¹⁾ II: voranstehende Mitteilung. I: W. ERBER u. A. SCHÜHLY, J. prakt. Chem. 158 (1941), 176.

²⁾ W. ERBER, Angew. Chem. 51 (1938), 753.

³⁾ ST. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 42 (1856), 894.

die Analyse nach SCHREINEMAKER bewies aber eindeutig, daß die Blättchen weder aus Silberchlorwasserstoffsäure, noch aus einem Hydrat derselben, sondern aus AgJ bestehen, das unter diesen Bedingungen in solch merkwürdiger Form ausfällt.

Die Versuche wurden im wesentlichen so durchgeführt, wie in I und II beschrieben. Die Durchführung unterschied sich nur dadurch, daß auf die Sauerstoffempfindlichkeit der Jodwasserstoffsäure Rücksicht genommen werden mußte. Man arbeitete daher tunlichst in N_2 -Atmosphäre.

AgJ wurde durch Fällen, Trocknen und Pulvern gewonnen, als Lösungsmittel diente das nach Bedarf verdünnte MERCKSche Präparat $d = 1,96$, dessen Jodgehalt schwankte.

Der Einfluß des Jodgehaltes wurde in einem Falle experimentell bestimmt und im übrigen rechnerisch ausgeschaltet.

Die Vermutung, daß das anwesende Jod eine äquivalente Menge Jodionen durch Trijodionbildung inaktiviert, bestätigte sich bei Versuchen mit absichtlich zugesetztem Jod (25°, val/L).

	C_{HJ} , gesamt	C_J	C_{AgJ} , gelöst
schwach J-haltig	2,98	0,04	0,68
stark J-haltig	2,98	0,31	0,59

Die Erhöhung des J-Gehaltes um $\Delta J = 0,27$ val/L bewirkte mithin eine Verminderung der AgJ-Löslichkeit um $\Delta AgJ = 0,09$ val/L. Diese Verminderung entspricht einer Verminderung des HJ-Gehaltes um $\Delta HJ = 0,13$ val/L, wie man aus den Spalten m_{AgJ} , m_{HJ} der Tabelle 1 (S. 38) durch Interpolation findet. Dies ist die Hälfte von ΔJ , so wie es die Stöchiometrie der J_3^- -Bildung verlangt. Übrigens betrug der J-Gehalt immer nur einige Hundertstel val/L, die Korrektur blieb daher sehr klein.

Die konzentrierteren Komplexlösungen sind dunkelrotbraun gefärbt¹⁾.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen sind in der Tabelle 1 (S. 38) und der Abb. 1 (S. 40) niedergelegt. Aus den Spalten m_{AgJ} , m_{HJ} der Tabelle 1 und aus Abb. 1 liest man unmittelbar ab:

1. die außerordentlich große Löslichkeit von AgJ in starkem HJ;
2. die Umkehr des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit bei mittleren Konzentrationen;
3. das Verhalten der gesättigten Lösungen beim Verdünnen.

¹⁾ Daß die tiefdunkle Färbung nicht etwa von Jod herrührt, geht daraus hervor, daß sie beim Schütteln der schwach gelb gefärbten Säure mit AgJ in der zugeschmolzenen Ampulle entsteht, ferner aus der Tatsache, daß sie beim Verdünnen der Komplexlösung mit der Zersetzung des Komplexes wieder fast völlig verschwindet.

Tabelle 1
gesättigte Lösungen

Temp.	Stammlösungen				gesättigte Lösungen				spezif. Volum	
	Gleichgewichtsstellung Wichtesystem	% HJ	d ₄ ²⁵	d ₄ ⁰	% AgJ	% HJ	m _{HJ} val/L	m _{AgJ} val/L	ber. ¹⁾	beob.
25°	↑ ³⁾	66,0	1,920	2,794	43,9	37,1	19,0	5,22	8,09	0,356
0°	↑	„	2,796	42,6	38,0	19,4	5,07	8,31	0,369	0,358
25°	↑	63,6	1,852	2,724	43,4	36,0	20,6	5,03	7,67	0,367
0°	↑	„	2,652	39,7	38,4	21,9	4,48	7,97	0,382	0,369
25°	↑	60,7	1,785	2,599	42,8	34,8	22,4	4,73	7,07	0,383
0°	↑	„	2,599	37,9	37,7	24,4	4,44	6,66	0,396	0,385
25°	↑	57,8	1,720	2,515	41,4	33,9	24,7	4,44	6,66	0,400
0°	↑	„	2,398	36,3	36,9	26,8	3,71	6,91	0,413	0,398
25°	↑	50,6	1,564	2,167	35,8	32,6	31,6	3,30	5,53	
0°	↑	48,1	1,521	2,069	33,5	32,0	34,5	2,95	5,19	
25°	↓ ⁴⁾	48,1	1,519	2,055	33,1	32,2	34,7	2,90	5,17	0,487
25°	↑	48,0	1,519	2,055	32,0	32,2	34,8	2,89	5,14	
0°	↑	„	2,066	33,0	32,2	34,8	3,30	5,53		
25°	↓	47,2	1,506	2,036	32,8	31,7	35,5	2,84	5,05	
25°	↑	42,8	1,439	1,849	27,5	31,2	41,3	2,17	4,50	0,551
0°	↑	„	1,888	29,1	30,2	40,7	2,34	4,45	0,543	0,541
25°	↓	39,8	1,380	1,695	22,7	30,7	46,6	1,64	4,08	0,538
25°	↑	35,9	1,348	1,593	1,647	21,3	29,3	52,0	1,27	0,529
0°	↑	„	1,647	21,3	28,0	50,7	1,49	3,59	0,630	0,628
25°	↑	34,6	1,327	1,537	16,9	28,7	54,4	1,10	3,45	0,656
25°	↑	30,6	1,280	1,414	11,4	27,2	61,4	0,68	3,00	0,713

25°	24,7	1,211	1,271	5,05	23,4	71,5	0,273	2,33	0,787
25°	24,7	„	„	5,04	23,5	71,5	0,273	2,33	0,787
0°	25°	19,2	1,155	1,177	6,76	22,9	0,375	2,34	0,850
0°	25°	19,2	„	1,192	1,70	18,9	0,085	1,74	0,849
0°	25°	16,2	1,126	1,127	2,34	18,7	0,122	1,78	0,849
25°	25°	12,0	1,090	1,092	0,60	16,1	83,3	0,029	1,42
0°	25°	11,6	„	1,096	0,208	11,9	87,9	0,0097	1,02
25°	25°	10,9	1,081	1,084	0,248	11,6	88,2	0,0115	0,99
25°	25°	9,8	1,072	1,075	0,140	10,9	89,0	0,0064	0,924
					0,093	9,8	90,1	0,0043	0,932
									0,931

Tabelle 2. Beständigkeit und Bildungswärme gelöster Silberkomplexe

Komplexformel	Stabilitätskonstante $K_{st} \sim 10^6$	Bildungswärme (in Lösung) aus den Ionen in kcal	Bildungswärme (ΔF^0) aus den Ionen in kcal	Autor ⁵⁾
$[\text{AgCl}_2]^-$ $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ $[\text{AgCl}_4]^{3-}$		14,0	8,0	ERBER u. SCHÜHLY
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$K_{st} \sim 1,4 \cdot 10^7$		9,8	RANDALL u. HALFORD
$[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$	$K_{st} \sim 6 \cdot 10^9$		13,0	BODLÄNDER
$[\text{Ag}(\text{CNS})_4]^{3-}$	$K_{st} \sim 1,5 \cdot 10^{11}$		14,9	„
$[\text{Ag}_2\text{Br}_6]^{4-}$	$K_{st} \sim 1,3 \cdot 10^{10}$	19,6	14,0	ERBER
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{6-}$	$K_{st} \sim 1,0 \cdot 10^{13}$ $K_{st} \sim 3,5 \cdot 10^{13}$		17,2	BODLÄNDER
$[\text{Ag}_2\text{J}_4]^{2-}$ bis $[\text{AgJ}_4]^{3-}$	$K_{st} \sim 7,7 \cdot 10^{13}$		18,0	„
$[\text{Ag}_2\text{J}_6]^{4-}$	$K_{st} \sim 1,0 \cdot 10^{15}$	26,5	18,5	ERBER
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	$K_{st} \sim 0,1 \cdot 10^{22}$ $K_{st} \sim 1,0 \cdot 10^{22}$		20,5 27,9 29,2	BODLÄNDER „

¹⁾ $d\text{AgJ} = 5,68$. ²⁾ $d\text{AgJ} = 6,87$. ³⁾ Gleichgewicht von unten erreicht. ⁴⁾ Gleichgewicht von oben erreicht. ⁵⁾ Zitate s. I.

Erläuterung der Abb. 1: Die gezeichneten Löslichkeitskurven sind die Schnitte der Temperaturebenen mit der polythermen Sättigungsfläche. Der Schnittpunkt ihrer Projektionen trennt die Gebiete der exothermen und endothermen Auflösung.

Der oben geschilderte Verdünnungseffekt wird durch den Verlauf der Verbindungsline $A-\text{H}_2\text{O}$ erklärt, die erst beim Schnittpunkt B ins gesättigte Gebiet

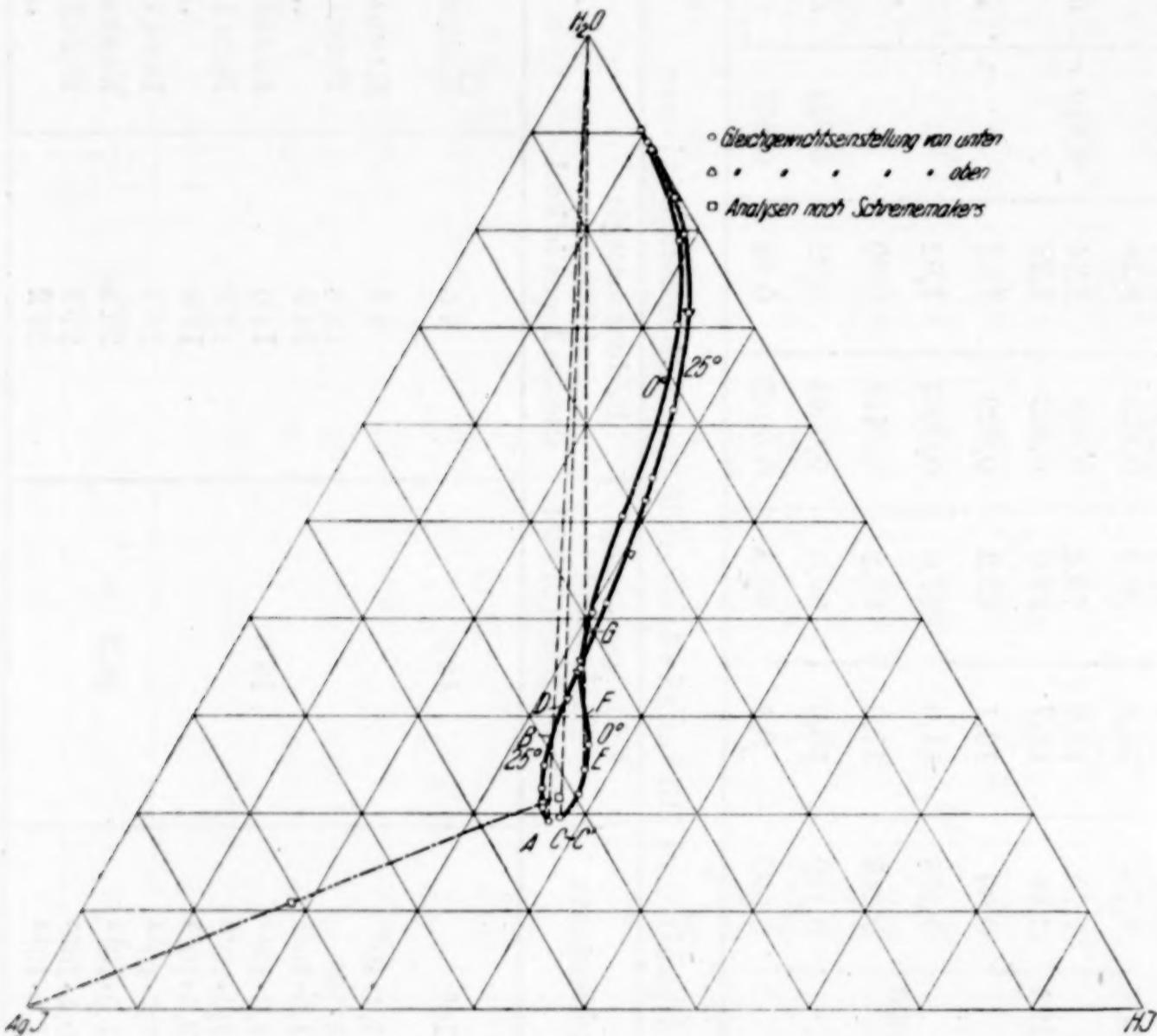


Abb. 1. Löslichkeit von AgJ in HJaq

eintritt. Aus dem Verhältnis der Abstände $\overline{A-B} : \overline{B-\text{H}_2\text{O}}$ kann die Wassermenge berechnet werden, die zur Hervorrufung der ersten Trübung notwendig ist; das Experiment bestätigt dies¹⁾.

Ein besonders merkwürdiges Verhalten muß die Lösung E zeigen, die bei der Verdünnung mit Wasser AgJ ausfallen läßt, sich dann wieder klärt (F) und sich erst bei G endgültig ins ungesättigte Gebiet begibt.

Ferner sind die Ergebnisse einer SCHREINEMAKER-Analyse in das Dreieckdiagramm eingetragen. Die Quadrate bedeuten die Zusammensetzung der feuchten

¹⁾ Einer ähnlichen Kontrolle wurde die bei 0° gesättigte Lösung C unterworfen. Im Gegensatz zur Lösung A trübt sie sich nach Zusatz des ersten Tropfen Wassers. Beim Erwärmen auf 25° wird die Lösung wieder klar (C' deckt sich in der Projektion mit C) und bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar bis zum Schnittpunkt D ; die Mengenverhältnisse $\overline{C'-D} : \overline{D-\text{H}_2\text{O}}$ wurden experimentell bestätigt.

Kristalle und der zugehörigen Mutterlauge; der Bodenkörper besteht hiernach aus AgJ, was wohl keiner Erläuterung bedarf.

Aus den Zahlen der Tabelle 1 seien folgende quantitative Folgerungen gezogen:

1. **Volumen.** Die Veränderung des Volumens bei der Auflösung von AgJ in HJ_{aq} kann wegen der hohen Löslichkeit bedeutend schärfer geprüft werden als die Volumänderung bei der Auflösung von AgBr oder AgCl. Die additiv berechneten Volumina sind (bei 25°) durchwegs größer als die tatsächlich gemessenen, wenn man die Dichte des AgJ in der stabilen, im Wurtzitgitter kristallisierenden Formart mit 5,68 einsetzt. Hingegen stimmen die beobachteten Volumina mit den berechneten überein, wenn d_{AgJ} mit 6,87 genommen wird; dies ist die Dichte, die sich aus dem partiellen Molvolumen des AgJ in kubischen Mischkristallen mit AgBr berechnet¹⁾ (Tabelle 1, letzte Spalte).

2. **Beständigkeit, Komplexzusammensetzung.** Der Silberjodokomplex ist bedeutend stabiler als der Chloro- bzw. Bromokomplex, wie ein Vergleich der Zerfallsgrade²⁾ zeigt:

	Zerfallsgrad in 2n-Halogewasserstoffsäure
AgCl/HCl	$1,7 \cdot 10^{-7}$
AgBr/HBr	$2,8 \cdot 10^{-10}$
AgJ/HJ	$3,6 \cdot 10^{-16}$

Bei anderen Säurekonzentrationen ist das Verhältnis der Zahlen ähnlich. Der Gang der Zerfallsgrade ist symmetrisch dem bekannten Gang der Löslichkeiten in Wasser, nur wesentlich stärker ausgeprägt. Bei HJ-Gehalten > 2n ist die Berechnung von α nicht mehr auf einfache Weise möglich, da zur Berechnung der Silberionenkonzentration aus dem Löslichkeitsprodukt die Größe der Jodionenkonzentration bekannt sein muß. In den Lösungen der angegebenen Stärke steigt aber die AgJ-Löslichkeit so stark an, daß ein beträchtlicher Teil der Jodionen durch die Komplexbildung inaktiviert ist.

Um einen Anhalt über diesen komplex gebundenen Anteil, d. h. über die Komplexzusammensetzung zu gewinnen, betrachten wir die Abhängigkeit der AgJ-Löslichkeit und ihres Temperaturkoeffizienten von der HJ-Konzentration. Von etwa 2,5 n abwärts geht die Löslichkeit mit der 4. Potenz der Säurekonzentration (Abb. 2, S. 42); im selben Konzentrationsbereich ist der Temperaturkoeffizient konstant

¹⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig, Voss, 1924, S. 28.

²⁾ Über die Berechnung des Stabilitätsgrades und der Beständigkeitskonstante vgl. I, S. 181.

(Abb. 3). Die Konstanz beider Zahlen deutet auf eine gewisse Konstanz der Komplexzusammensetzung, die auch hier als $[\text{Ag}_2\text{J}_6]^{4-}$ angenommen sei, aus Gründen, die in II (S. 40) angedeutet wurden. Diese Annahme deckt sich weitgehend mit BODLÄNDERS¹⁾ Angabe, der aus Potentialmessungen in AgJ-KJ-Lösungen auf 2kernige Komplexe mit einer Zusammensetzung zwischen $[\text{Ag}_2\text{J}_4]^{2-}$ und $[\text{Ag}_2\text{J}_7]^{5-}$ schließt^{2, 3)}.

Die Beständigkeit konstante des Komplexes $[\text{Ag}_2\text{J}_6]^{4-}$ errechnet sich zu

$$K = 1,0 \cdot 10^{15}$$

je Mol gelöstes AgJ, entsprechend einer freien Bildungsenergie aus den gelösten Ionen

$$\Delta F^0 = 20,5 \text{ kcal Mol AgJ.}$$

3. Temperaturkoeffizient der Löslichkeit; Lösungswärme. In der Abb. 3 ist der Temperaturkoeffizient (T.K.) der Löslichkeit in Abhängigkeit von der HJ-Gesamtkonzentration ge-

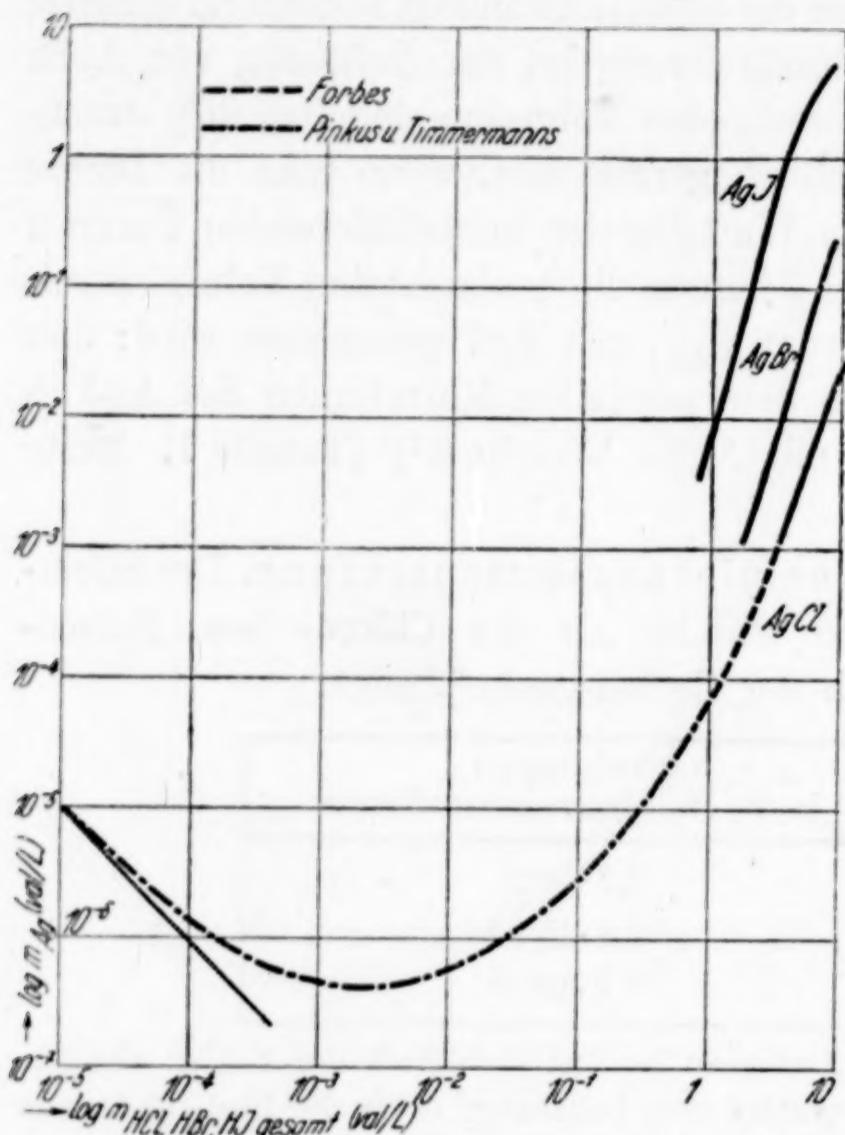


Abb. 2. Löslichkeiten von AgCl, AgBr, AgJ in den zugehörigen Säuren bei 25°

zeichnet ($T.K = \sqrt[25]{\frac{m_{25}}{m_0}}$). Die Kurve schneidet zweimal die Abszisse Eins: das erste Mal im Gebiet der sehr kleinen, nicht gemessenen

¹⁾ G. BODLÄNDER u. W. EBERLEIN, Z. anorg. Chem. **39** (1904), 197.

²⁾ In dem von P. BOULLAY [Ann. chim. Phys. **34** (1826), 377] dargestellten festen Salz K_2AgJ_3 ist das Verhältnis von Ag : J ebenfalls 1 : 3.

³⁾ Bei höheren HJ-Konzentrationen verschiebt sich das Gleichgewicht nach BODLÄNDER zugunsten des monomeren Komplexes AgJ_4^{3-} (BODLÄNDER maß allerdings in stark ungesättigten Lösungen). In hochkonzentrierten Lösungen können dagegen keine hochjodierten Komplexe vorliegen, da auf 1 Ag weniger als 2 J kommen. Es dürfte in diesem Gebiet übrigens zweckmäßig sein, die Mischung HJ-H₂O als neues Lösungsmittel aufzufassen und mit den Vorstellungen zu operieren, die W. FISCHER kürzlich entwickelt hat. [Über das Lösevermögen hochkonzentrierter Salzsäure, Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941), 384.]

Konzentrationen; dann fällt der T.K. weiter auf 0,987 und bleibt bis $C_{HJ} = 2,5$ konstant; dadurch wird die Berechnung der letzten Lösungswärme Q_L (gemittelt zwischen 0° und 25°) unter den in I, S. 184 besprochenen Voraussetzungen ermöglicht. Q_L ist exotherm und beträgt + 1 kcal. Da das Komplexion wahrscheinlich dimer ist, entfallen auf 1 Mol gelöstes AgJ + 0,5 kcal; durch Kombination mit der stark endothermen Lösungswärme von AgJ in Wasser [— 26,0 kcal¹], kommen wir zu einer Komplexbildungswärme von $Q_K = 26,5$ kcal, gerechnet auf 1 Mol gelöstes AgJ , wobei die (vermutlich kleine) Verdünnungswärme des gespaltenen AgJ nicht berücksichtigt ist.

Bei zunehmendem HJ -Gehalt steigt die T.K.-Kurve an, durchschneidet bei $m_{HJ} = 5$ die Abszisse Eins ein zweites Mal (in diesem Punkte ist die Löslichkeit temperaturunabhängig, die Lösungswärme also gleich Null), geht durch ein Maximum und nähert sich ein drittes Mal dem Wert Eins.

Für ihre eifrige Mitarbeit bei zahlreichen Versuchen bin ich den Herren stud. chem. GERHARD BIER und stud. chem. ENNO LÜCKE zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung der Beiträge I, II und III

Die Silberhalogenide lösen sich in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren in der Reihenfolge AgCl , AgBr , AgJ in steigendem Maße und mit starker Farbvertiefung zu Komplexlösungen auf.

Die Löslichkeit wurde bei 0° und 25° gemessen. Die 25°-Messungen sind in der Abb. 2 eingetragen²).

¹⁾ J. A. V. BUTLER, Z. physik. Chem. **113** (1924), 279.

²⁾ Der doppelt logarithmische Maßstab erleichtert den Überblick über die Konzentrationsabhängigkeit und ermöglicht es, die Messungen der AgCl -Löslichkeit in HCl_{aq} von FORBES [J. Amer. chem. Soc. **33** (1911), 1946], sowie von PINKUS

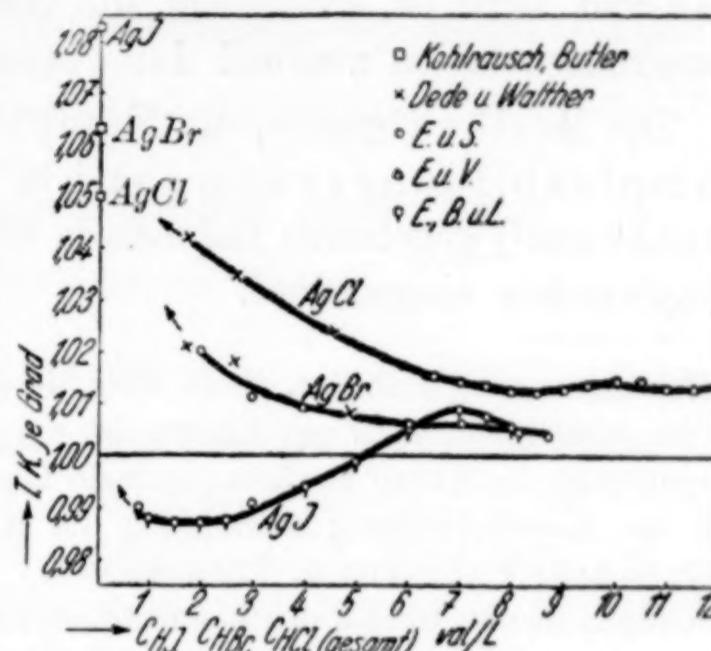


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von AgCl , AgBr , AgJ in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Säurekonzentration wird diskutiert und aus ihr im Verein mit theoretischen Erwägungen auf das Vorherrschen der Komplexe AgCl_4^{3-} , $\text{Ag}_2\text{Br}_6^{4-}$ und $\text{Ag}_2\text{J}_6^{4-}$ in großem Konzentrationsbereich geschlossen.

Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit (Abb. 3) wurde zur Berechnung der Lösungswärme verwendet. Die Auflösung von AgCl und AgBr ist endotherm, die von AgJ wechselt bei steigender Säurekonzentration zweimal das Vorzeichen.

Die Beständigkeit, die Komplexbildungsenergie und die Komplexbildungswärme sind in Tabelle 2 (S. 39) in einem von BODLÄNDER¹⁾ gegebenen Rahmen in die Reihe der bekannten Silberkomplexionen eingeordnet.

u. TIMMERMANNS [Bull. Soc. chim. Belg. 46 (1937), 46] bequem unterzubringen. In der gesättigten, wässrigen Lösung ist $m_{\text{Ag}^+} = m_{\text{Cl}^-} = 1,0 \cdot 10^{-5}$. Von diesem Punkte geht die Kurve abwärts (normale Löslichkeiterniedrigung). Bald macht sich die Komplexbildung bemerkbar; die Kurve durchläuft ein Minimum bei $m_{\text{HCl}} = 3 \cdot 10^{-3}$ (PINKUS u. TIMMERMANNS) und geht über die FORBES'schen Messungen in das Gebiet der konzentrierten Lösungen über.

¹⁾ G. BODLÄNDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 36 (1903), 3933.

**Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität,
Anorganische Abteilung.**

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1941.

Die Eigenschaften von Kupfer-Nickel-Legierungen bei der Katalyse des Ameisensäuredampfzerfallens

[Katalytische Untersuchungen an Legierungen, VIII¹⁾]

Von GÜNTHER RIENÄCKER und HEINZ BADE

Mit 1 Abbildung im Text

I. Einleitung

Im Verlaufe der Untersuchungen von Legierungsreihen auf ihre katalytischen Eigenschaften war die Äthylenhydrierung an Kupfer-Nickel-Mischkristallen studiert worden²⁾. Die Messungen an den kompakten, in Form ausgeglühter Bleche benutzten Legierungen hatten unter anderem ergeben, daß die katalytische Wirksamkeit des Nickels und der Legierungen bis herab zu 19,8 Atom-% Ni fast völlig gleich ist, sie sind aktiv, und die Aktivität bleibt auch bis zu den angegebenen Nickelgehalten fast unvermindert erhalten. Kupfer und die Legierungen bis zu 19,2 Atom-% Ni sind hingegen unter den gleichen Bedingungen sehr wenig aktiv, der Wirksamkeitssprung zwischen 19,2 und 19,8% Ni beträgt fast 2 Zehnerpotenzen. Dieser Sprung fällt bemerkenswerterweise zusammen mit der Farbänderung der Legierungen; von 0 bis rund 19% Ni sind sie rot, kupferfarben, über 20% Ni besitzen sie die weiße Farbe des Nickels.

Ein Verhalten, das dem beschriebenen in großen Zügen ähnlich ist, konnte kürzlich bei der Untersuchung der Aktivität pulverförmiger Kupfer-Nickel-Mischkatalysatoren mit der Testreaktion der Hydrierung der Zimtsäure in Lösung festgestellt werden¹⁾. Hier erstreckte sich die Gruppe der wirksamen Katalysatoren von 100 bis etwa 30 Atom-% Ni, während die kupferreichen Legierungen und reines Kupfer völlig inaktiv waren.

Bei an sich recht verschiedenen Hydrierungsreaktionen scheint es also tatsächlich charakteristisch für die Nickel-Kupfer-Katalysatoren

¹⁾ Mitteilung VII: G. RIENÄCKER u. R. BURMANN, J. prakt. Chem., N. F. 158 (1941), 95.

²⁾ G. RIENÄCKER u. E. A. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 302.

zu sein, daß Nickel über recht große Konzentrationsbereiche seine katalytischen Eigenschaften den Mischkristallen mit Kupfer aufprägt. Dies Verhalten muß in dem Bindungszustand der Atome im Mischkristall begründet sein; es ist aber darüber heute ebensowenig wie über die Farbe bekannt.

Daß im übrigen die bei beiden Reaktionen großenordnungsmäßig gleiche Aktivität des reinen Nickels und z. B. eines 50%igen Nickel-Kupfer-Mischkatalysators im Grunde verschiedenartige Ursachen haben könnte, wurde bei der Äthylenhydrierung aus den Werten für die Aktivierungsenergien gefolgert und weiter aus dem verschiedenen Verhalten dieser Katalysatoren gegenüber Zusatz von Trägermaterial bei der Zimtsäurehydrierung recht wahrscheinlich gemacht¹⁾.

Wenn also auch die Verhältnisse komplizierter zu sein scheinen, als es auf den ersten Blick aussieht, erscheint es doch von Interesse, zu prüfen, ob diese Mischkatalysatoren anderen Testreaktionen als Hydrierungen gegenüber ein ähnliches Verhalten zeigen. Zweifellos wird das Bild sich verschieben — die bekannte Erscheinung der Spezifität der Katalysatoren läßt dies ohne weiteres erwarten —; wenn jedoch die früher bei Hydrierungen beobachteten Eigenschaften mit dem inneren Bau der Mischkristalle tatsächlich zusammenhängen, muß in irgendeiner Weise jenes charakteristische Verhalten wieder erkennbar sein.

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Untersuchung der Wirksamkeit dieser Katalysatoren gegenüber der einfachsten Dehydrierungsreaktion, nämlich der Spaltung des Ameisensäuredampfes, berichtet.

II. Katalysatoren und Meßmethodik

Zu den Messungen wurden die gleichen Legierungen verwandt, wie sie schon in der früheren Mitteilung beschrieben wurden; ihre Zusammensetzung ist in Tabelle 1 angegeben. Der mittlere Korn durchmesser der Kristalle wurde mit dem Metallmikroskop ausgemessen.

Wir führten die Messungen des HCOOH-Zerfalls nach der statistischen Methode in der gleichen Apparatur aus, wie sie in der ersten Mitteilung über den HCOOH-Zerfall²⁾ beschrieben worden ist.

Die Reaktion gehorchte auch an diesen Katalysatoren der nullten Ordnung; da sie an Kupfer²⁾ und an Nickel³⁾ glatt nach der Gleichung

¹⁾ G. RIENÄCKER u. R. BURMANN, J. prakt. Chem., N. F. 158 (1941), 95.

²⁾ G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 353.

³⁾ H. WITTNEBEN, Dissert. Göttingen (D 7) (1938).

Tabelle 1
Übersicht über die Katalysatoren

Nr.	Zusammen-setzung (Atom-%)	Form	Ober-fläche (cm ²)	Mittlerer Korn-durchmesser in cm	Mangan-gehalt in %
0	100 Cu	Blech (p. a.		0,015	unter 0,005
I	8,5 Ni	Merck)	260	0,020	0,045
A	12,9 Ni		262	0,015	
B	16,0 Ni		264	0,015	
C	18,1 Ni		262	0,020	„ 0,005
D	19,2 Ni		262	0,015	
II	19,8 Ni	Bleche, her- gestellt aus	286	0,016	0,13
III	28,9 Ni	Mondnickel u. Elektrolyt- kupfer	351	0,025	0,05
IV	38,2 Ni		284	0,015	0,1
V	48,8 Ni		308	0,020	0,18
VI	60,5 Ni		366	0,010	
VII	70,6 Ni		390	0,030	„ 0,005
VIII	80,3 Ni		233	0,020	
X	100 Ni	Blech (Merck)	230	0,015	

$\text{HCOOH} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ verläuft, hielten wir es für sicher, daß dies bei deren Legierungen auch der Fall ist. Daher führten wir keine Gasanalysen der Reaktionsprodukte an Legierungen aus.

Die Temperatur der Messungen lag zwischen 120 und 200°, die Ergebnisse waren so gut reproduzierbar, wie es bei dieser gegen mancherlei Einflüsse recht empfindlichen Reaktion zu erwarten war.

III. Ergebnisse

Von einer Aufzählung der einzelnen Versuchsergebnisse soll hier abgesehen werden; die gesamten Meßergebnisse sind in Tabelle 2 und Abb. 1 wiedergegeben. Zur Berechnung der Aktivitäten (A) wurden die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten (mm Druckzunahme/min.) auf 100 cm² Katalysatoroberfläche und eine Länge des Katalysatorgefäßes von 10 cm umgerechnet und auf eine Temperatur von 150° C bezogen.

Den Werten für die Aktivität kommt keine große Genauigkeit zu, da, wie bereits erwähnt, gerade bei der HCOOH-Spaltung unkontrollierbare Einflüsse diese Größe stark beeinflussen können. Dagegen ist die Aktivierungsenergie am gleichen Katalysator immer gleich, un-

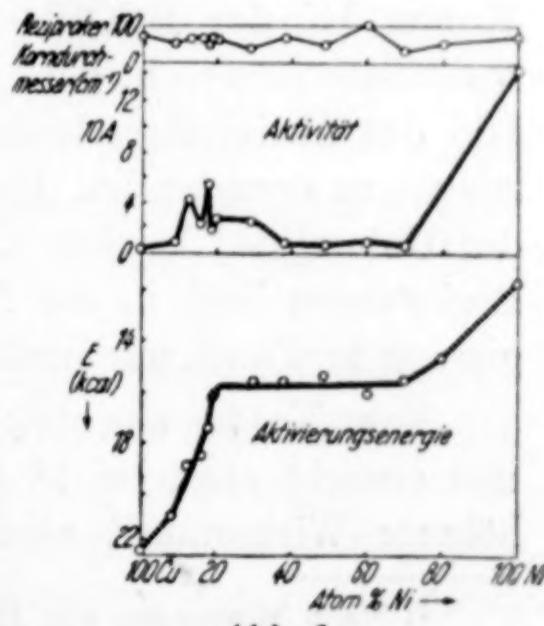


Abb. 1
Zerfall des HCOOH-Dampfes an
Kupfer-Nickel-Legierungen

Tabelle 2
Übersicht über die Ergebnisse

Nr.	Katalysator Zusammensetzung in Atom-%	Reziproker Korn-durchmesser in cm^{-1}	Geschwindigkeitskonstante k bei 150°C	Aktivität (10 A) bei 150°C	Aktivierungsenergie in kcal	Aktionskonstante $\log \alpha$
0	100,0 Cu	65		0,30	22,3 ¹⁾	11,0
I	8,5 Ni	50	3,0	0,92	20,9	10,8
A	12,9 Ni	65	13,7	4,2	19,0	10,6
B	16,0 Ni	65	7,7	2,3	18,7	10,2
C	18,1 Ni	50	18,2	5,5	17,6	10,1
D	19,2 Ni	65	5,9	1,8	16,3	8,8
II	19,8 Ni	65	8,7	2,4	16,2	8,9
III	28,9 Ni	40	11,0	2,5	15,6	8,5
IV	38,2 Ni	65	2,2	0,62	15,8	8,1
V	48,8 Ni	50	2,0	0,52	15,2	7,7
VI	60,5 Ni	100	4,1	0,9	16,2	8,4
VII	70,6 Ni	35	2,8	0,58	15,7	8,0
VIII	80,3 Ni	50			14,5	
X	100,0 Ni	65	41,0	14,2	11,6	7,2

abhängig von Aktivitätsschwankungen. Die „Aktionskonstante“ $\log \alpha$ wurde nach der Gleichung $\log A = \frac{-E}{2,3 RT} + \log \alpha$ berechnet.

Aktivitäten. Abb. 1 (oberer Teil) gibt den Gang der Aktivität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und dem reziproken Korndurchmesser wieder.

Die Aktivität des Katalysators VIII wurde nicht berücksichtigt, da an dieser Legierung Entmischungerscheinungen aufgetreten waren; das Metall war blätterig und sehr aufgerauht, so daß keine Vergleichsmöglichkeiten mit den anderen Legierungen gegeben waren.

Wie es schon aus früheren Untersuchungen bekannt ist²⁾, hat Kupfer bei der HCOOH-Spaltung im Gegensatz zu Hydrierungsreaktionen eine recht gute Aktivität, so daß also ein anderes Gesamtbild des Aktivitätsverlaufes der Katalysatorenreihe als bei Hydrierungen zu erwarten ist. Nickel ist allerdings noch aktiver als Kupfer, der Unterschied beträgt über eine Zehnerpotenz. Die Aktivität der Legierungen liegt in der Nähe des reinen Kupfers, von keiner Legierung wird auch nur annähernd die Wirksamkeit des Nickels erreicht.

Vom Kupfer aus steigt die Aktivität zunächst ziemlich steil an und erreicht etwa bei 18 Atom-% Ni ein Maximum. Dieses Gebiet höherer Wirksamkeit reicht etwa von 10—30 Atom-% Ni. Dann

¹⁾ Nach Messungen von H. HILDEBRANDT, vgl. folgende Mitteilung.

²⁾ G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 353; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46 (1940), 369.

haben alle untersuchten Legierungen Aktivitäten von der Größe derjenigen des reinen Kupfers. Die Aktivität des reinen Nickels wird also schon durch geringen Kupferzusatz stark herabgesetzt.

Die kleinen Schwankungen der Geschwindigkeitskonstante von 40—70 Atom-% Ni gehen etwa parallel mit dem reziproken Korn durchmesser, der der Länge der Korngrenzlinien pro Flächeneinheit proportional ist. Dagegen läßt sich das Maximum bei etwa 18 Atom-% Ni nicht auf Korngrößenunterschiede zurückführen. Bei dieser Zusammensetzung müssen für den katalytischen Ameisensäuredampfzerfall besonders günstige Verhältnisse vorliegen. Bekanntlich wurde früher bei der Äthylenhydrierung an Kupfer-Nickel-Legierungen etwa bei der gleichen Zusammensetzung ein Sprung in der Aktivität um fast 2 Zehnerpotenzen gefunden; bei der Betrachtung der Aktivierungsenergie werden wir auf die Besonderheiten der Legierung dieser Zusammensetzung (18 Atom-% Ni) noch einmal zurückkommen. Es hat wenig Sinn, den gefundenen Verlauf der Aktivität auf einen bestimmten Fall der Verstärkung zurückzuführen, da sich hier offenbar mehrere Effekte überlagern. Ganz grob zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Aktivität des guten Katalysators (Nickel) durch Zumischung eines weniger guten (Kupfer) stark abgeschwächt wird, daß aber andererseits die geringe Aktivität des Kupfers durch geringe Zusätze von Nickel (14—18%) verbessert werden kann.

Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergien sind in Abb. 1 (unterer Teil) auf der Ordinate in umgekehrter Reihenfolge aufgetragen, da ja einer Abnahme der Aktivierungsenergie eine höhere katalytische Leistung entspricht.

Der Vergleich der Aktivierungsenergien zeigt, daß die beiden Komponenten Kupfer und Nickel auf die sorbierte Ameisensäuremolekel energetisch sehr verschieden einwirken. Die Differenz in den Aktivierungsenergien beträgt rund 10 kcal. Der Wert des reinen Nickels von 11,5 kcal ist als klein zu bezeichnen, er wird nur um wenige Kilokalorien von den Platin- und Palladiumwerten unterschritten¹⁾.

Die Aktivierungsenergien der Legierungen fallen im Gegensatz zu den bei der Äthylenhydrierung gemessenen nicht aus dem Intervall heraus, das durch die Werte der reinen Komponenten eingegrenzt ist. Die katalytische Leistung des Kupfers, gemessen an der Aktivierungsenergie, wird zunächst durch Zusatz von Nickel in immer steigendem

¹⁾ G. RIENÄCKER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46 (1940), 369.

Maße erhöht. Im Gebiet zwischen 16 und 20 Atom-% Ni ist dieser Anstieg besonders stark. Bei 20 Atom-% Ni tritt dann anscheinend eine Sättigung ein, durch weiteren Nickelzusatz wird der Katalysator nicht verbessert. Die Aktivierungsenergie bleibt konstant bis etwa 70 Atom-% Ni und nähert sich dann wahrscheinlich stetig dem Nickelwert. Rein formal läßt sich diese Art der energetischen Beeinflussung der Komponenten im Gebiet von 10—60 Atom-% Ni als ein Fall von Verstärkung auffassen, während bei den anderen Zusammensetzungen ein annähernd additives Verhalten vorliegt¹⁾.

Der starke Leistungsanstieg bis 20 Atom-% Ni um 6 kcal läßt die folgenden Legierungen als ziemlich „nickelähnlich“ erscheinen. Ein Vergleich mit den Kupfer-Palladium-²⁾ und Kupfer-Platin-Legierungen³⁾ zeigt, daß die energetische Wirkung des Kupfers bereits durch einen recht geringen Zusatz von Nickel (20 Atom-%) beträchtlich verbessert wird, während für die gleiche Verbesserung etwa 70 Atom-% Palladium oder 30 Atom-% Platin notwendig sind, obgleich diese Metalle in reinem Zustande noch wirksamer als Nickel sind. Zweifellos ist diese Erscheinung der verschiedenen Wirksamkeit auf den Zustand der Elektronen der 3 Metalle Nickel, Platin, Palladium in den Mischkristallen mit Kupfer zurückzuführen, doch fehlt heute dazu noch die Möglichkeit.

Die Wirksamkeit der Kupfer-Nickel-Legierungen als Hydrierungskatalysatoren ließ, wie schon erwähnt, erkennen, daß die Legierungen sich in zwei in ihrer Qualität verschiedene Gruppen einteilen lassen⁴⁾. Diese bemerkenswerte Eigentümlichkeit der Kupfer-Nickel-Legierungen findet sich in ihrem Verhalten bei der HCOOH-Spaltung recht gut wieder, wenn man als Maß ihrer Leistung nicht die Aktivität, sondern die Aktivierungsenergie annimmt: Nickel und die Legierungen bis etwa 19% Ni sind wegen der geringen Aktivierungsenergie zwischen 11,5 und 15—16 kcal als recht gute und fast gleichwertige Kataly-

¹⁾ Der Gang der „Aktionskonstante“ $\log \alpha$ geht etwa gleichsinnig mit dem Gang der Aktivierungsenergie, er zeigt also auch zwischen 16 und 20 Atom-% Ni eine ähnliche sprunghafte Änderung. Eine Diskussion dieser Größe gibt bei dieser Katalysatorreihe nicht viel Aufschluß; es soll nur auf die recht häufig zu beobachtende Tatsache hingewiesen werden, daß „aktive Zentren“ hoher Qualität offenbar auch meist selten sind.

²⁾ G. RIENÄCKER, G. WESSING u. G. TRAUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 252.

³⁾ G. RIENÄCKER u. H. HILDEBRANDT, vgl. folgende Mitteilung.

⁴⁾ In einer demnächst erscheinenden Mitteilung werden wir berichten können, daß dies auch bei Cu-Pd- und Cu-Pt-Legierungen der Fall ist.

satoren anzusprechen, bei der Konzentration um 18% Nickel erfolgt dann die sprunghafte Änderung zu den höheren Werten der kupferreichen Legierungen. Es ist anzunehmen, daß bei dieser Zusammensetzung die Kraftfelder der Nickelatome durch die Einlagerung der Kupferatome sprunghaft verändert werden. Dabei ist interessant, daß ja etwa bei der gleichen Zusammensetzung die Legierungen die weiße Farbe des Nickels verlieren und die rote des Kupfers zeigen, worauf aus Anlaß des Wirksamkeitssprunges bei der Äthylenhydrierung schon früher hingewiesen wurde.

In Einzelheiten besteht zwar keine völlige Parallelität zwischen dem Verhalten gegenüber den verschiedenen Substraten, sie ist auch nicht zu erwarten, da zweifellos mit einer gewissen Spezifität gerechnet werden muß. Immerhin sind doch zweifelsfrei Gemeinsamkeiten zu erkennen, die den Schluß zulassen, daß den ganzen Erscheinungen bisher wenig bekannte oder beachtete Besonderheiten des Zustandes der Kupfer-Nickel-Mischkristalle zugrunde liegen.

IV. Zusammenfassung

Der katalytische Zerfall des Ameisensäuredampfes wird an kompakten Kupfer-Nickel-Legierungen (Mischkristallen) nach der statischen Methode untersucht.

Nickel hat eine hohe Aktivität, Kupfer eine vergleichsweise geringe. Die Legierungen sind bis herauf zu 70% Ni dem Kupfer in ihrer Aktivität ähnlich, jedoch tritt bei etwa 18 Atom-% Ni ein deutliches Maximum der Aktivität auf, das durch Korngrößenunterschiede nicht erklärt werden kann.

Die Wirksamkeit des Nickels, gemessen an der Aktivierungsenergie, ist sehr hoch (kleine Aktivierungsenergie), die des Kupfers ziemlich gering. Durch Nickelzusatz wird die Aktivierungsenergie des Kupfers verkleinert, also verbessert, und zwar sehr beträchtlich bis etwa 18 Atom-% Ni. Legierungen von 20 Atom-% Ni an aufwärts sind in bezug auf ihre Aktivierungsenergie dem Nickel recht ähnlich.

Der gefundene Gang der Aktivierungsenergien entspricht früheren Messungen der Aktivitäten der Äthylenhydrierung an diesen Legierungen, auch hier besteht wieder die auffällige Parallelität zu der Farbe der Legierungen.

Göttingen, Anorganische Abteilung des Allgemeinen Chemischen Laboratoriums und Technologisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juni 1941.

Der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Platin-Mischkristallen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Atomanordnung der Legierungen

[Katalytische Untersuchung an Legierungen, IX¹⁾]

Von GÜNTHER RIENÄCKER und HERBERT HILDEBRANDT²⁾

Mit 4 Abbildungen im Text

I. Einleitung

In einigen früheren Mitteilungen ist berichtet worden über Untersuchungen der Katalyse an Modellmischkatalysatoren; als solche Modelle wurden Legierungen, insbesondere Mischkristalle benutzt, weil es ursprünglich zu erwarten schien, daß bei derartigen Systemen eher einfache und klare Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung bzw. Aufbau des Katalysators und seinen katalytischen Eigenschaften aufzufinden seien, als an komplizierten und mehrphasigen Systemen. An verschiedenen Beispielen zeigte sich, daß diese Zusammenhänge nicht so einfach sind, wie vermutet wurde.

Bei derartigen Untersuchungen von Legierungsreihen mit der Testreaktion des Ameisensäuredampfzerfalles, die sich als empfindliche Reaktion sehr bewährt hat, fanden wir bisher alle Möglichkeiten der gegenseitigen Beeinflussung der Komponenten, zumal dann, wenn wir als Maß der katalytischen Eigenschaften die Aktivierungsenergie benutzten, die an kompakten und thermisch entsprechend vorbehandelten Metallen zur Charakterisierung gut geeignet ist³⁾. Wir fanden in verschiedenen Mischkristallreihen folgende Verhältnisse:

1. Keine nennenswerte Beeinflussung der Aktivierungsenergie [Beispiel Ag-Au⁴⁾].

¹⁾ Mitteilung VIII: vgl. vorstehende Mitteilung; Mitteilung VII: G. RIENÄCKER u. R. BURMANN, J. prakt. Chem. N. F. 158 (1941), 95.

²⁾ D 7 (H. HILDEBRANDT), Auszug.

³⁾ G. RIENÄCKER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46 (1940), 369.

⁴⁾ G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 353.

2. Die geringere Aktivierungsenergie der wirksamen Komponente bleibt trotz Zumischens der unwirksameren (mit höherer Aktivierungsenergie) über weite Gebiete unverändert oder wird nur unwesentlich verschlechtert. Beispiele: Cu-Au¹); Legierungen von 100—25 Atom-% Cu haben die Aktivierungsenergie der wirksamen Komponente, des Kupfers; Cu-Ni²): Legierungen von 80—20 Atom-% Ni haben verhältnismäßig kleine Aktivierungsenergien, die nahe denjenigen des gut wirksamen Nickels liegen.

3. Die Aktivierungsenergie der wirksamen Komponente wird durch Zumischen der unwirksameren schon in verhältnismäßig geringen Mengen erhöht, also verschlechtert. Beispiel: Pd-Cu³); Palladiumlegierungen mit nur 8,5 und 25 Atom-% Cu-Zusatz zeigen schon deutliche Erhöhung der Aktivierungsenergien, von 38 Atom-% Cu an wird die Aktivierungsenergie des im Vergleich zum Palladium unwirksameren Kupfers erreicht.

Außerdem zeigte sich sowohl bei Cu-Au- wie bei Cu-Pd-Mischkristallen, daß die Aktivierungsenergien bei den Legierungen mit 25 Atom-% Cu abhängig waren von der Atomanordnung im Mischkristall. Beim Übergang von regelloser zu regelmäßiger Atomverteilung, mit dem wahrscheinlich eine Änderung des Bindungszustandes der Atome verknüpft ist, verringert sich die Aktivierungsenergie, was einer stärkeren Wechselwirkung zwischen Katalysator und Substrat entspricht. Das gleiche fanden wir bei Legierungen der Zusammensetzung CuPd (1:1), nicht jedoch bei CuAu (1:1).

Um weiteres Versuchsmaterial über das katalytische Verhalten von Mischkristallen zu gewinnen, wurde der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Platin-Legierungen untersucht. Diese Legierungsreihe stellt wiederum eine Kombination eines Metalls der 8. Gruppe mit Kupfer dar, analog Cu-Ni oder Cu-Pd; hier ist ebenfalls der Verlauf der katalytischen Eigenschaften von der Zusammensetzung an sich schon von Interesse. Ferner existieren in dieser Reihe, analog Cu-Au und Cu-Pd, wiederum bei den Verhältnissen Cu: Pt = 3:1 und 1:1 nach geeigneter Vorbehandlung Phasen mit geordneter Atomanordnung („Cu₃Pt“ und „CuPt“); wir erwarteten dementsprechend wieder eine Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften von der Atomanordnung und dem Bindungszustand in derartigen Legierungsphasen.

¹⁾ G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 353.

²⁾ G. RIENÄCKER u. H. BADE, vorstehende Mitteilung.

³⁾ G. RIENÄCKER, G. WESSING u. G. TRAUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 252.

II. Katalysatoren

a) Übersicht über das System Kupfer-Platin

Im System Kupfer-Platin liegt bei den abgeschreckten Legierungen eine lückenlose Mischkristallreihe vor, die reinen Metalle wie die Legierungen kristallisieren im kubisch-flächenzentrierten Gitter. In der Nähe der Zusammensetzung 25 Atom-% Platin lassen sich nach JOHANNSON und LINDE¹⁾ durch Temperi Legierungen mit geordneter Atomverteilung herstellen, die im Cu₃Pt-Gebiet ebenfalls kubisch-flächenzentriert, im Gebiet von Cu : Pt = 1 : 1 rhomboedrisch bis etwa 50 Atom-% Pt bzw. kubisch-flächenzentriert bis etwa 80 Atom-% Pt kristallisieren¹⁾. Der Existenzbereich der Mischkristalle mit regelmäßiger Atomverteilung ist recht groß, die Cu₃Pt-Phase wird zwischen 10 und 26 Atom-% Pt, die rhomboedrische CuPt-Phase zwischen 35—50 Atom-% Pt und die kubisch-flächenzentrierte CuPt-Phase zwischen 60 bis annähernd 80 Atom-% Pt gefunden. Die Legierungen mit geordneter Atomverteilung unterscheiden sich von den ungeordneten nicht nur durch ihr Röntgenbild, sondern auch im elektrischen Widerstand und in den magnetischen Suszeptibilitäten²⁾. Die Temperaturgebiete, in denen die Legierungen vom ungeordneten in den geordneten Zustand übergehen, sind durch thermische und durch Widerstandsmessungen festgestellt worden. Die oberen Temperaturgrenzen dieser Gebiete sind folgende: Cu₃Pt: 500° C, CuPt: 800° C³⁾, die unteren Grenzen sind noch unbekannt.

b) Herstellung der Katalysatoren

In der vorliegenden Arbeit wurden Metalle bzw. Legierungen folgender Zusammensetzung (vgl. auch Tabelle 1) benutzt:

100 Atom-% Cu; 2,0; 16,5; 26,0; 33,5; 44,0; 58,0; 67,5; 85,0;
100 Atom-% Pt.

Die Legierungen wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen von reinem Kupfer (MERCK) und reinem Platin (HERAEUS). Die beiden höchstschmelzenden Legierungen wurden von der Platinschmelze Heraeus, Hanau, hergestellt, die Legierungen mit geringerem Platin gehalt erschmolzen wir selbst im TAMMANN-Ofen unter reinem Stickstoff bei rund 1700° C. Die so erhaltenen Reguli von rund 3 g Gewicht wurden bei 1000° getempert, darauf abgeschreckt und dann zu

¹⁾ C. H. JOHANNSON u. J. O. LINDE, Ann. Phys. **82** (1927), 449.

²⁾ E. VOGT, Ann. Phys. [5] **18** (1933), 763, 771. — H. J. SEEMANN, Z. Metallkunde **24** (1932), 299. — G. RIENÄCKER u. H. GAUBATZ, Naturwiss. **28** (1940), 534.

³⁾ N. S. KURNAKOW u. W. A. NEMILOW, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933), 1.

Blechen von 0,1—0,2 mm Dicke ausgewalzt. Die fertigen Bleche glühten wir nochmals bei 1000° und schreckten sie dann ab.

Die Zusammensetzung der Legierungen ergab sich durch Bestimmung des Platingehaltes; mit gutem Erfolg benutzten wir die Fällung des Platins mit alkoholischer Ammoniumchloridlösung in fast neutraler Lösung. Der Niederschlag von Ammonium-hexachloroplateat wurde im bedeckten Tiegel verglüht und der Platinrückstand ausgewogen. Das Temperiern der Legierungen zur Erzielung einer regelmäßigen Atomverteilung geschah in einem wasserstoffdurchströmten Quarzrohr, das durch einen elektrischen Ofen geheizt wurde. Beim Temperiern der Legierungen hielten wir Temperaturen ein, die kurz unterhalb der oben angegebenen Temperaturgrenzen lagen.

c) Röntgenographische Untersuchungen

Der Ordnungszustand der Legierungen wurde röntgenographisch geprüft; die Aufnahmen wurden mit Cu-K_α-Strahlung in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera von 57,3 mm Durchmesser ausgeführt¹⁾. Die rasch abgekühlten Legierungen mit ungeordneter Atomverteilung ergaben ausnahmslos Diagramme, die sich kubisch-flächenzentriert indizieren ließen. Die gefundenen Gitterkonstanten stimmten mit den Werten von JOHANSSON und LINDE innerhalb unserer Meßfehler überein.

Im Gebiet um 25 Atom-% Pt (Cu₃Pt) gelang es, die Legierungen von 16,5 und 26 Atom-% Pt in den geordneten Zustand zu überführen, sie sind kubisch-flächenzentriert und weisen im Röntgenbild die typischen „Überstrukturlinien“²⁾ auf. Im CuPt-Gebiet gelang uns ebenfalls die Herstellung einer Legierung mit geordneter Atomverteilung. JOHANSSON und LINDE stellten, wie schon erwähnt, fest, daß bei Cu:Pt = 1:1 mit dem Übergang in die geordnete Atomverteilung die Symmetrie des Gitters sich ändert, was durch die verschiedenen Radien von Kupfer und Platin leicht verständlich ist. Im geordneten Zustand liegen durch Kupfer besetzte Netzebenen und entsprechend durch Platin besetzte Netzebenen parallel zur Oktaederfläche, so daß durch Veränderung der Achsenverhältnisse des ursprünglich kubischen Kristalls eine trigonale Symmetrie ent-

¹⁾ Da die Metalle in Form dünner Blechstreifen von rund 0,1·0,6 mm Querschnitt untersucht wurden, eigneten sich die Aufnahmen nicht gut zu einer exakten Auswertung; die errechneten Gitterkonstanten sind nicht genau.

²⁾ D. h. die Linien mit „gemischten“ Indizes, z. B. 110, 112 usw., die bei ungeordneter Verteilung durch Auslöschung fehlen.

steht. Dementsprechend konnten JOHANNSON und LINDE die Aufnahmen trigonal indizieren. Wir überführten eine Legierung mit 44 Atom-% Pt in den geordneten Zustand (Temperzeit 10 Tage bei 650° C). Die Aufnahmen zeigten fast das gleiche Bild, wie es von JOHANNSON und LINDE gefunden wurde, die von uns vermessenen Linien ließen sich ganz analog indizieren; nur war trotz der langen Temperzeit die Umwandlung in die trigonale Phase offenbar nicht ganz vollständig, denn einige wenige Linien des normalen Gitters zeigten nicht die Aufspaltung, die von JOHANNSON und LINDE beobachtet wurde.

Im Gebiet um 65 Atom-% Pt gelang es nicht, die geordnete Phase zu erreichen, obwohl die Legierung bei 650° 14 Tage getempert wurde, auch JOHANNSON und LINDE geben die Intensitäten der Überstrukturlinien dieser Legierung als sehr schwach an.

III. Meßmethodik

Wir führten die Messungen des Zerfalles der dampfförmigen Ameisensäure nach der statischen Methode in der gleichen Apparatur aus, wie sie in der ersten Mitteilung dieser Arbeitsreihe beschrieben worden ist¹⁾; die Temperaturen der Messungen lagen zwischen 120 und 240° C. Wie bei allen nach dieser Methode bisher untersuchten Metallen lag die Reaktionsordnung Null vor, die aus den Messungen berechneten Aktivierungsenergien sind also „wahre“ Aktivierungsenergien. Von der Wiedergabe einzelner Zersetzungskurven soll hier abgesehen werden.

Mit Hilfe der ebenfalls früher beschriebenen Einrichtung zur Analyse der Zerfallsprodukte (Mikrogasanalyse) konnte festgestellt werden, daß die Reaktion sowohl an den reinen Komponenten als auch an den Legierungen (Beispiel: 67,5 Atom-% Pt) in der erwarteten Richtung, nämlich nach der Gleichung $\text{HCOOH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ verlief, wie folgende Werte belegen:

Katalysator	gefunden cm ³ H ₂	gefunden cm ³ CO ₂	Verhältnis H ₂ : CO ₂
100% Cu	0,660	0,664	0,994
67,5% Pt	0,434	0,441	0,984
100% Pt	0,384	0,391	0,982

Da $\text{H}_2 = \text{CO}_2$, ist somit der Zerfall des Ameisensäuredampfes nach $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ sichergestellt.

¹⁾ G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 353.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten waren gut reproduzierbar bis auf die ersten Meßpunkte zu Beginn jeder Meßreihe, was auch bei früheren Arbeiten schon oft beobachtet wurde. Diese Aktivitätsschwankungen am Beginn waren bei reinem Platin am größten. Sie sind in Abb. 1 dargestellt. Die Gerade *a* gibt die ersten Messungen wieder, nach 72 Stunden wurden die in der Geraden *b* gezeichneten Werte beobachtet. Es war also nötig, den Katalysator längere Zeit mit Ameisensäuredampf bzw. dessen Zerfallsprodukten in Berührung zu lassen, um konstante Aktivitäten zu bekommen. Bei den Legierungen war dagegen die endgültige Aktivität schon nach ganz wenigen Messungen erreicht, wir ließen auf alle Fälle den Kata-

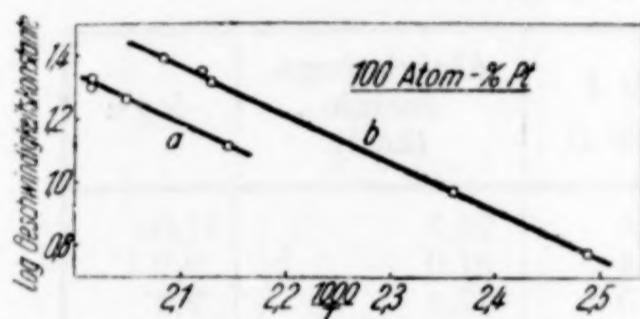


Abb. 1

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit an Platin

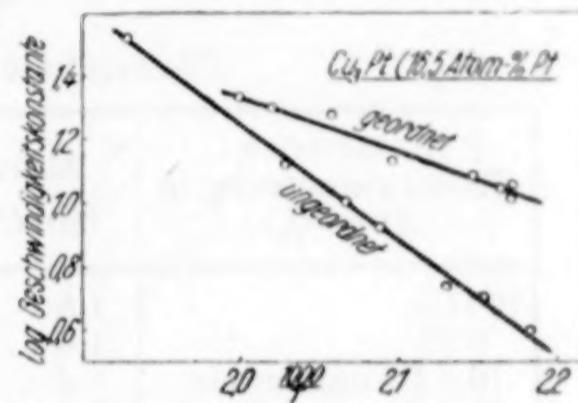


Abb. 2

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit an Cu_3Pt (16,5 Atom-% Pt)

lysator vor den eigentlichen Messungen 2—3 Stunden in einer HCOOH -Dampfatmosphäre, um ihn zu „normalisieren“. Das reine Platin stellt offenbar eine Ausnahme dar. Aus der Abb. 1 ist aber zu ersehen, daß die Art der Vorbehandlung keinen Einfluß auf die Neigung der Geraden, also die Aktivierungsenergie hat. Die Vermutung, daß Platin evtl. mit Wasserstoff gesättigt sein muß, besteht wohl nicht zu Recht, da die Werte auf Gerade *b* nach ganz verschieden langer Dauer des Abpumpens zwischen den Versuchen gemessen wurden, ein Zurückspringen auf die Kurve *a* wurde nie beobachtet.

In Abb. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit an einer Legierung mit 16,5 Atom-% Pt dargestellt (mit Ausnahme der ersten Meßpunkte); bei allen Meßreihen waren die Ergebnisse in ähnlicher Weise reproduzierbar und erlaubten eine Berechnung der Aktivierungsenergie mit dem üblichen Fehler von rund ± 1 kcal. Auf die Wiedergabe weiterer Kurven und einzelner Meßdaten soll hier verzichtet werden.

IV. Ergebnisse

a) Übersicht über die Meßergebnisse

Die gesamten ausgewerteten Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die gefundenen Zerfallsgeschwindigkeiten wurden auf gleiche Oberflächen und gleiche Gefäßdimensionen umgerechnet; die Aktivität A ist definiert als Millimeter Druckzunahme pro 100 cm² Katalysatoroberfläche in 1 Minute in einer Birne von 10 cm Länge.

Nach der Gleichung $\log A = \frac{-E}{RT} + \log \alpha$ wurde aus der Aktivierungsenergie E und $\log A$ die relative Zahl der „aktiven Zentren“, $\log \alpha$, berechnet.

Tabelle 1
Übersicht über die Ergebnisse

Katalysator (Zusammensetzung in Atom-%)	Aktivität 10 A		Aktivierungs- energie (kcal)	$\log \alpha$
	180° C	160° C		
100 Cu	1,6	0,5	22,3	11,0
2 Pt	1,0	0,4	21,0	9,2
16,5 Pt ungeordnet	1,4	0,5	17,4	7,4
16,5 Pt geordnet	6,0; 7,3	3,8; 4,7	9,3; 8,3	3,6
26 Pt ungeordnet	1,3	0,6	16,1	6,7
26 Pt geordnet	6,0	3,1	9,3	4,2
33,5 Pt abgeschreckt	4,1	2,0	13,0	6,2
33,5 Pt getempert	4,1	2,0	13,0	6,2
44 Pt ungeordnet	8,1	5,0	7,6	3,3
44 Pt geordnet	9,7	6,0	7,5	3,5
58 Pt	6,7	3,7	8,5	3,8
67,5 Pt	7,4	4,1	8,5	3,9
85 Pt	8,2	5,2	8,7	4,1
100 Pt	14,6	10,0	6,5	3,1

b) Aktivitäten

Abb. 3 gibt den Verlauf der Aktivitäten wieder. Platin ist aktiver als Kupfer, der Unterschied beträgt über eine Zehnerpotenz. Dieser Unterschied in den Aktivitäten ist vorauszusehen, da das Platin als guter Dehydrierungskatalysator bekannt ist. Eine ähnlich geringe Aktivität wie beim Kupfer ist auch bei den Legierungen mit 2 und bei den abgeschreckten Legierungen mit 16,5 und 26 Atom-% Pt zu beobachten. Von da ab steigt die Aktivität ziemlich gleichmäßig an bis zum hohen Wert des Platins.

Bemerkenswert sind die Aktivitätssteigerungen durch Tempern und Ordnen einiger Katalysatoren. Mit dem Auftreten einer geordneten Atomanordnung erreichte z. B. die Aktivität der Legierung

mit 16,5 Atom-% Pt diejenige der ungeordneten Legierungen von 44—85 Atom-% Pt; es war also eine Verbesserung der katalytischen Wirksamkeit eingetreten, ohne daß der Anteil der wirksamen Komponente, des Platins, vermehrt wurde. Für den Fall, daß dieser Effekt auch bei anderen, technisch wichtigen Reaktionen beobachtet werden kann, würde eine Anwendung der Aktivitätserhöhung durch Herstellung der geordneten Atomverteilung eine Platinersparnis von rund 50% bedeuten. Ähnlich verhält es sich bei der Legierung mit 26 Atom-% Pt. Das Temperiern hat an und für sich keinen Einfluß auf die Aktivität, wenn keine Änderung der Atomanordnung damit verbunden ist, wie man an den gleichen Aktivitäten der Legierung mit 33 Atom-% Pt im ungetemperten und getemperten Zustande sieht (Tabelle 1).

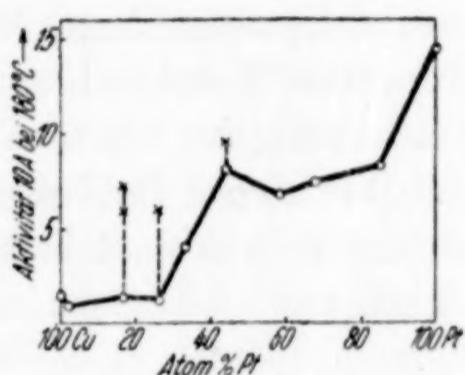


Abb. 3. Aktivitäten
(○ ungeordnet, × geordnet)

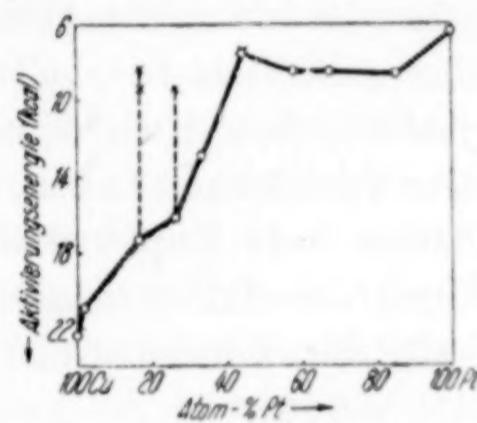


Abb. 4. Aktivierungsenergien
(○ ungeordnet, × geordnet)

c) Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergien sind in der Abb. 4 auf der Ordinate in umgekehrter Reihenfolge aufgetragen, da ja eine Abnahme der Aktivierungsenergie einer höheren katalytischen Wirkung entspricht. Zwischen 100 Atom-% Cu und 44 Atom-% Pt verhalten sich die Aktivierungsenergien der ungeordneten flächenzentrierten Mischphasen annähernd additiv; bei dem letztgenannten Punkt ist der Platinwert schon fast erreicht, von dort an bis zum reinen Platin liegen die Werte nahe an dem für Platin gefundenen. Durch die Zumischung des Kupfers wird also in diesem Gebiet nur eine fast unmerkliche Abschwächung bewirkt. Das Platin prägt als der wirksamere Katalysator seine Aktivierungsenergie bis herab zu einem Gehalt von 44 Atom-% Pt den Legierungen auf. Bei den ungeordneten Cu-Pd-Legierungen wurde genau der umgekehrte Effekt beobachtet¹⁾, dort wurde der in diesem System bessere Katalysator (Pd) schon durch Zumischung von

¹⁾ G. RIENÄCKER, G. WESSING u. G. TRAUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 252.

nur 38 Atom-% Cu abgeschwächt und auf die geringere Wirksamkeit des Kupfers herabgesetzt. Aus dem nicht additiven Verhalten der Aktivierungsenergien der Cu-Pt-Legierungen wie aller anderen folgt auch, daß eine Parallelität zwischen Gitterkonstanten und Aktivierungsenergie nicht besteht.

Der Gang der Aktivierungsenergien bei den ungeordneten Legierungen verläuft ähnlich dem der Kupfer-Gold-Legierungen, bei denen früher folgende Werte gemessen wurden¹⁾: 100 Cu, 25, 50 und 75 Atom-% Au: sämtlich zwischen 22,5 und 24 kcal; 100 Au: 29 kcal. Cu ist der wirksamere Katalysator, er prägt seine Aktivierungsenergie den Legierungen bis 75 Atom-% Au auf. Im Falle der Cu-Pt-Legierungen ist Platin der wirksamere Katalysator, auch bei „Verdünnung“ durch Kupfer bleibt die Aktivität zum Teil, die Aktivierungsenergie voll über weite Gebiete erhalten. Im Sinne der Systematik der Mischkatalysatoren haben wir es bei den platinreichen Katalysatoren also mit einer Verstärkung zu tun, die in einer Erhaltung der Eigenschaften des Platins trotz Kupferzusatzes besteht. Die leichte Durchbiegung der Kurve der Aktivierungsenergien nach unten in Abb. 4 liegt fast innerhalb der Versuchsfehler von ± 1 kcal und soll nicht weiter beachtet werden.

Es ergibt sich die vom Standpunkt der Metallkunde interessante Feststellung, daß nach diesen oberflächen-chemischen Untersuchungen, jedenfalls mit dem Substrat HCOOH, die Legierungen des Kupfers mit Nickel, Palladium, Platin und Gold folgendermaßen chemisch konstituiert sein müssen (Tabelle 2):

Tabelle 2
Verhalten von Mischkristallen gegenüber dem HCOOH-Zerfall

System	katalytisch wirksame Komponente	in der Legierungsreihe katalytisch dominierende Komponente	Konzentrationsbereich (Atom-%) der dominierenden Komponente	katalytischer Effekt
Cu-Ni	Ni	Ni	100—20 Ni	Verstärkung
Cu-Pd	Pd	Cu	100—38 Cu	Abschwächung
Cu-Pt	Pt	Pt	100—44 Pt	Verstärkung
Cu-Au	Cu	Cu	100—25 Au	Verstärkung

Die Legierungen besitzen also in dem angegebenen Konzentrationsgebiete die Eigenschaften ihrer dominierenden Komponente, und

¹⁾ G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936), 353.

es ist wohl anzunehmen, daß dies seinen Grund darin hat, daß in diesen Gebieten im wesentlichen die Elektronenzahl und -bindung der dominierenden Komponente in der Legierung erhalten bleibt. Über diese Verhältnisse wissen wir trotz mancher Ansätze noch nichts, so daß eine weitere Diskussion verfrüht erscheint.

d) Ordnungszustand der Atome

Beim Übergang vom ungeordneten zum geordneten Zustande tritt im Cu₃Pt-Gebiete eine bemerkenswerte starke Zunahme der Aktivität, verknüpft mit einer starken Abnahme der Aktivierungsenergie, ein, was auf eine ganz wesentliche Qualitätsänderung (Verbesserung) der Katalysatoren hinweist. Auf eine mögliche technische Ausnutzbarkeit dieses Effektes (Platinersparnis!) wurde schon hingewiesen.

Im Zusammenhange mit früheren Messungen an Cu-Au und Cu-Pd sind diese Ergebnisse von Interesse, weil sie genau auf der gleichen Linie liegen wie die früheren. Zur Übersicht sind alle diese „katalytischen Überstruktureffekte“ nochmals in Tabelle 3 (S. 62) zusammenfassend dargestellt. Außer dem Gittertyp und der Aktivierungsenergie ist in der Tabelle auch die Richtung der Änderung der magnetischen Suszeptibilität beim Übergang in den geordneten Zustand wiedergegeben. Bei den Kupfer-Platin-Legierungen sind die magnetischen Eigenschaften der Phase Cu₃Pt durch Messungen von VOGT¹⁾, diejenigen der Phase CuPt durch Messungen im hiesigen Institut²⁾ bekannt.

Im allgemeinen ist also mit dem Übergang von der ungeordneten zu der geordneten Phase eine oft beträchtliche Erniedrigung der Aktivierungsenergie verbunden. Ausnahmen bilden bis jetzt CuAu (1 : 1) und CuPt (1 : 1). Beim erstenen Fall kann dies damit zusammenhängen, daß nur hier auch der „magnetische Überstruktureffekt“ ein anderes Vorzeichen hat, was darauf schließen läßt, daß die Art der inneren Änderung gerade bei dieser Legierung eine andere ist als bei allen anderen Überstrukturphasen; eine neuere Untersuchung von A. SCHNEIDER³⁾ bestätigt diese Ausnahmestellung von CuAu.

¹⁾ E. VOGT, Ann. Phys. [5] **18** (1933), 763, 771. — H. J. SEEMANN, Z. Metallkunde **24** (1932), 299. Es wurde eine Legierung von 25 Atom-% Pt untersucht. Es ist ohne weiteres anzunehmen, daß eine Legierung mit 16,5 Atom-% Pt sich ähnlich verhält.

²⁾ G. RIENÄCKER u. H. GAUBATZ, Naturwiss. **28** (1940), 534.

³⁾ A. SCHNEIDER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 727.

Tabelle 3
Atomanordnung und Aktivierungsenergie

Legierungstyp	Cu ₃ Au	CuAu	Cu ₃ Pd	CuPd		Cu ₃ Pt		CuPt
Zusammensetzung der katalytisch untersuchten Legierungen (Atom-%)	25 Au	50 Au	16,7 Pd	47,2 Pd	51,2 Pd	62 Pd	16,5 Pt	26 Pt
Gittertyp ungeordnet ¹⁾	k.fl.	k.fl.	k.fl.	k.fl.	k.fl.	k.fl.	k.fl.	k.fl.
Gittertyp geordnet ¹⁾	k.fl.	tetr.	k.fl.	k.rzt.	k.rzt. + k.fl.	k.fl. (?)	k.fl.	trig.
Aktivierungsenergie (kcal) ungeordnet	24,5	24,0	22	23	22	23—21	17,4	16,1
Aktivierungsenergie (kcal) geordnet	21,3	24,0	16,2	15	14,2	13	8,3	9,3
Differenz der Aktivierungsenergie (kcal)	3,2	0	5,8	8	7,8	8—10	9,1	6,8
Richtung der Änderung der magnetischen Suszeptibilität	dia	para	dia	dia	dia	dia (?)	dia	0

¹⁾ k.fl. = kubisch, flächenzentriert; k.rzt. = kubisch, raumzentriert; tetr. = tetragonal; trig. = trigonal.

Bei CuPt ist dieses auszuschließen, der magnetische Überstruktur-effekt dieser Legierung liegt ja in der gleichen Richtung wie bei Cu₃Au, Cu₃Pd, CuPd und Cu₃Pt. Der Grund für das Fehlen des katalytischen Überstruktureffektes kann darin liegen, daß die Aktivierungsenergie der ungeordneten Legierung ohnehin schon so klein ist (7,5 kcal), daß mit einer wesentlichen Erniedrigung nicht mehr zu rechnen ist, ganz im Gegensatz zu den Legierungen im CuPd-Gebiet.

Die Verbesserung der Aktivität im Cu₃Pt-Gebiet beim Übergang in den geordneten Zustand ist nur durch die Veränderung der Aktivierungsenergie zu erklären. Rechnet man nämlich nach der ARRHENIUSSEN Gleichung das temperaturunabhängige Glied $\log \alpha$ aus (die sogenannte „Aktionskonstante“), das die relative Zahl der aktiven Stellen angibt, so ergibt sich, daß $\log \alpha$ im geordneten Zustand kleiner ist als im ungeordneten Zustand (siehe Tabelle 1). Man findet also auch hier wieder die häufig beobachtete Erscheinung, daß die energiereichsten Zentren zugleich die seltensten sind; deutlich zeigt dies auch der Vergleich zwischen Kupfer und Platin bzw. den platinreichen Legierungen, aber auch zwischen den geordneten und ungeordneten Legierungen des Typs Cu₃Pt.

Alle diese Befunde deuten darauf hin, daß jedenfalls bei diesen Metallkatalysatoren die stabilen Zustände die katalytisch besten sind. In gleicher Richtung liegen die kürzlich mitgeteilten Beobachtungen, daß die HCOOH-Spaltung an geglühtem, weichem Nickelblech mit kleinerer Aktivierungsenergie verläuft als an hartgewalztem¹⁾, ferner verschiedene Befunde von HEDVALL und Mitarbeitern über die katalytischen Eigenschaften an magnetischen Umwandlungspunkten. So fand COHN²⁾ bei der Untersuchung ebenfalls der HCOOH-Spaltung an Co-Pd unterhalb und oberhalb des CURIE-Intervalls, daß der ferromagnetische, also geordnetere Zustand sich gegenüber dem weniger geordneten (paramagnetischen) durch geringere Aktivierungsenergie, aber auch durch geringere Aktivität auszeichnete.

Diese Ergebnisse verdienen insgesamt deswegen besondere Beachtung, weil sie allen herrschenden Ansichten widersprechen: Im allgemeinen wird das Vorliegen einer möglichst großen Unordnung als Voraussetzung für eine gute katalytische Wirksamkeit angesehen. Sicher trifft dies häufig zu im Sinne der Oberflächenvergrößerung durch Dispersitätserhöhung; ohne Frage ist bei dispersen Kataly-

¹⁾ G. RIENÄCKER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46 (1940), 369.

²⁾ G. COHN, Svensk. Kem. Tidskr. 52 (1940), 49.

satoren auch die Affinitätsbetätigung der nicht gittermäßig gebundenen Oberflächenatome gegenüber den Reaktionspartnern qualitativ und quantitativ eine ganz andere als diejenige der im Gitter eingebauten Atome. Bei kompaktem kristallisiertem Material liegen, energetisch gesehen, die Dinge aber offenbar wesentlich anders. Hier bewirkt jede Störung der Gitterordnung eine Verschlechterung der Affinitätsäußerungen der Katalysatoratome gegenüber den Reaktionspartnern.

Vom Standpunkt der Metallphysik ist leider über diese Verhältnisse nichts bekannt; den Änderungen des elektrischen Widerstandes, der magnetischen Suszeptibilität und auch der Aktivierungsenergie bei der Katalyse dürften Änderungen in der Zahl oder im Bindungszustande der Elektronen zugrunde liegen, die heute einer Messung noch kaum zugänglich sind. Zweifellos wird in Zukunft eine Aufdeckung der Zusammenhänge möglich sein.

Zusammenfassung

1. In Fortsetzung früherer Arbeiten über die katalytischen Eigenschaften metallischer Mischkristalle wurde der Zerfall des HCOOH-Dampfes (Dehydrierung) an Kupfer-Platin-Legierungen nach der statischen Methode gemessen.
2. Die Aktivität des Platins übertrifft die des Kupfers, die Aktivität der Legierungen steigt von Kupfer bis Platin stetig an.
3. Platin ist energetisch der beste Katalysator (kleinste Aktivierungsenergie, 6,5 kcal, Cu dagegen 22,3 kcal). Legierungen von 44 Atom-% Pt an aufwärts haben die gleiche geringe Aktivierungsenergie wie Platin, von 44 Atom-% Pt bis Kupfer steigen die Werte stetig an bis zu dem des Kupfers.
4. Beim Übergang von der ungeordneten zur geordneten Atomverteilung tritt in Mischkristallen des Cu₃Pt-Gebietes eine sehr starke und reproduzierbare Verbesserung der katalytischen Eigenschaften ein, kenntlich an der Aktivitätszunahme bei gleichzeitiger wesentlicher Verringerung der Aktivierungsenergie (Differenz bis 9 kcal). Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den früher an anderen Legierungsreihen und Überstrukturphasen erhaltenen besprochen.

Göttingen, Anorganische Abteilung des Allgemeinen Chemischen Laboratoriums und Technologisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juni 1941.

Über ein Verfahren zur Aufbereitung von Thomasschlacke

Von FRANZ WILLEMS

Bei der Verwendung von Thomasschlacke als Düngemittel gehen große Mengen in der Schlacke enthaltenes Eisen und Mangan sowie die nicht citratlösliche Phosphorsäure verloren, selbst wenn man die Schlacke in an sich bekannter Weise weitestgehend mechanisch aufbereitet.

Zweck dieser Untersuchung, die bereits vor längerer Zeit begonnen wurde, sollte es sein, ein Verfahren ausfindig zu machen zur Aufbereitung von Thomasschlacke auf chemischem Wege durch Spaltung der citratlöslichen Phosphorsäure aus ihren Verbindungen, In-Lösung-Bringen der citratlöslichen Phosphorsäure und ihre Rückgewinnung etwa durch Abdampfen und Auskristallisieren aus der Lösung oder durch Ausfällung. Auf diese Weise sollte sich nach vorhergehender Gewinnung eines höchstwertigen Düngemittels die Restschlacke in erster Linie an Eisen, Mangan und Kalk anreichern, wobei sie nach entsprechender Vorbereitung, beispielsweise durch Sintern oder ähnliches, einen wertvollen Verhüttungsstoff abgibt.

Um überhaupt einmal Anhaltspunkte über die Reaktionsfähigkeit der Schlacke zu erhalten, mußten zahlreiche Vorversuche angestellt werden, die nachfolgend kurz aufgeführt seien. An dieser Stelle sei bemerkt, daß zu sämtlichen Versuchen das gleiche Thomas-schlackenmehl benutzt wurde, welches u. a.

Vorversuche

Versuch 1: 5 g Schlacke wurden mit 50 cm₃ destilliertem Wasser übergossen und 22 Stunden lang CO₂ durch die Flüssigkeit geblasen. In Lösung gingen Spuren P₂O₅.

Versuch 2: 10 g Schlacke und 100 cm³ Wasser wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler gekocht und gleichzeitig 6 Stunden lang CO₂ durchgeblasen. Es gingen nur Spuren P₂O₅ in Lösung.

Versuch 3: 5 g Schlacke und 50 cm³ Wasser wurden in einem Becherglase in einen Autoklaven gebracht, der bereits 50 cm³ Wasser enthielt, dann die Luft im Autoklaven durch Kohlensäure verdrängt, der Autoklav geschlossen und durch Erwärmen auf 10 atü Druck gebracht. Nach 5¹/₂ stündigem Versuch wurde schnell abgekühlt und die in Lösung gegangene Phosphorsäure bestimmt. Es waren nur Spuren.

Versuch 4: 10 g Schlacke und 100 cm³ Wasser wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler gekocht und 6 Stunden lang Luft statt Kohlensäure durchgeblasen. In Lösung gingen Spuren P₂O₅.

Versuch 5: 10 g Schlacke und 100 cm³ 10%ige Sodalösung wurden 6 Stunden lang unter einem Rückflußkühler gekocht. In Lösung gingen 1,6% P₂O₅.

Versuch 6: 10 g Schlacke und 100 cm³ konzentrierte Ammoniaklösung wurden unter einem Rückflußkühler bis zur Siedehitze gebracht und dann 2 Stunden lang CO₂ durchgeblasen. In Lösung gingen 1,5% P₂O₅.

Versuch 7: 5 g Schlacke wurden mit 100 cm³ Ammoniaklösung übergossen und in der Kälte 4¹/₂ Stunden lang Kohlensäure eingeblasen. In Lösung gingen 5,55% P₂O₅.

Versuch 8: 2 g Schlacke und 200 cm³ 10%iger Natriumbicarbonatlösung wurden 2¹/₄ Stunden lang unter einem Rückflußkühler gekocht. In Lösung gingen 6,5% P₂O₅.

Versuch 9: 2 g Schlacke wurden mit 200 cm³ 10%iger Ammoniumcarbonatlösung übergossen und durch die Mischung in der Kälte 5 Stunden lang Kohlensäure geblasen. In Lösung gingen Spuren P₂O₅.

Versuch 10: 2 g Schlacke und 200 cm³ 10%iger Ammoniumcarbonatlösung wurden 4¹/₂ Stunden lang unter einem Rückflußkühler gekocht und während dieser Zeit Kohlensäure durchgeblasen. In Lösung gingen 5,45% P₂O₅.

Versuch 11: 2 g Schlacke und 200 cm³ Ammoniak (1:1 verdünnt) wurden unter einem Rückflußkühler schwach erwärmt und 7 Stunden lang Kohlensäure durchgeblasen. In Lösung gingen 2,25% P₂O₅.

Versuch 12: 2 g Schlacke und 200 ccm einer 10%igen Natrium-Ammoniumcarbonatlösung wurden 7 Stunden lang unter einem Rückflußkühler gekocht. In Lösung gingen 9,55% P₂O₅.

Versuch 13: 50 g Schlacke und 1000 cm³ Ammoniaklösung wurden in einer Kugelmühle gemahlen und gleichzeitig Kohlensäure durchgeleitet. Nach 5¹/₂ stündiger Versuchsdauer waren 5% P₂O₅ in Lösung gegangen.

Versuch 14: 20 g Schlacke wurden in einem Becherglas mit 1000 cm³ Ammoniak (s. G. 0,931) übergossen, kräftig gerührt und in der Kälte 7¹/₄ Stunden lang Kohlensäure eingeleitet. In Lösung gingen 18,2% P₂O₅.

Versuch 15: Durch eine Mischung von 100 g Schlacke und 1000 cm³ Ammoniak wurde 7¹/₂ Stunden lang ein solch kräftiger Kohlensäurestrom geblasen, daß die Schlacke ständig durcheinandergewirbelt war. In Lösung gingen dabei 11,5% P₂O₅.

Versuch 16: 2 g Schlacke wurden mit 200 cm³ 10%iger Chlornatriumlösung 1 Stunde lang unter einem Rückflußkühler gekocht. In Lösung gingen nur Spuren P₂O₅.

Versuch 17: 3 g Schlacke wurden mit 9 g Chlornatrium $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Platintiegel geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt und untersucht. In Lösung gingen nur Spuren P_2O_5 .

Versuch 18: 3 g Schlacke wurden mit 9 g Natriumcarbonat $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Platintiegel geschmolzen, mit heißem Wasser ausgelaugt und untersucht. In Lösung gingen nur Spuren P_2O_5 .

Abschließend wurden dann noch 5 verschiedene Aufbereitungsversuche unter Druck im Autoklaven vorgenommen, die jedoch keine neuen Anhaltspunkte lieferten.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ist ersichtlich, daß sich vier verschiedene Verfahren auf Grund der gewonnenen Ergebnisse abheben und einer sorgfältigeren Prüfung wert sind. Es sind diese:

1. Kochen der Schlacke mit Sodalösung unter einem Rückflußkühler.
2. Kochen der Schlacke mit Natriumbicarbonatlösung unter einem Rückflußkühler.
3. Kochen der Schlacke mit Natriumammoniumcarbonatlösung unter einem Rückflußkühler.
4. Übergießen der Schlacke mit Ammoniak und Rühren unter Einblasen von Kohlensäure bei Zimmertemperatur.

Bei den nachstehend geschilderten Versuchen wurde vorerst so verfahren, daß die gleiche Schlacke nach jedem Versuch auf den P_2O_5 -Gehalt geprüft, dann mit frischer Lösung übergossen und erneut behandelt wurde.

1. Verfahren: Kochen der Schlacke mit der 100fachen Menge einer 10%igen Natriumcarbonatlösung unter einem Rückflußkühler.

Die zurückbleibende Schlacke enthielt nach dem

1.	Auslaugen (6 Stunden)	noch 15,25% P_2O_5
2.	„ (5 „) „	12,90 „ „
3.	„ (5 „) „	5,82 „ „
4.	„ (5 $\frac{1}{2}$ „) „	3,90 „ „
5.	„ (6 „) „	3,30 „ „
6.	„ (7 $\frac{3}{4}$ „) „	2,03 „ „

Gesamtlaufezeit demnach 35 $\frac{1}{4}$ Stunden.

2. Verfahren: Kochen der Schlacke mit der 100fachen Menge einer 10%igen Natriumbicarbonatlösung unter einem Rückflußkühler.

Die zurückbleibende Schlacke enthielt nach dem

1.	Auslaugen (2 $\frac{1}{4}$ Stunden)	noch 14,30% P_2O_5
2.	„ (4 $\frac{1}{2}$ „) „	4,55 „ „
3.	„ (6 $\frac{1}{2}$ „) „	2,30 „ „
4.	„ (6 $\frac{1}{4}$ „) „	1,74 „ „

Gesamtlaufezeit demnach 19 $\frac{1}{2}$ Stunden.

3. Verfahren: Kochen der Schlacke mit der 100fachen Menge einer 10%igen Natrium-Ammoniumcarbonatlösung unter einem Rückflußkühler.

Die zurückbleibende Schlacke enthielt nach dem

1. Auslaugen (7 Stunden) noch 11,30% P_2O_5 .
2. „ (8 „ „ „ 3,03 „ „
3. „ (8 $\frac{1}{2}$ „ „ „ 2,29 „ „

Gesamtlaugezeit demnach 23 $\frac{1}{2}$ Stunden.

4. Verfahren: Die Schlacke wird mit der 100fachen Menge Ammoniak (s. G. 0,931) übergossen, kräftig gerührt und in der Kälte Kohlensäure durchgeblasen.

Die zurückbleibende Schlacke enthielt nach dem

1. Auslaugen (4 $\frac{1}{2}$ Stunden) noch 15,25% P_2O_5 .
2. „ (2 „ „ „ 4,75 „ „
3. „ (5 $\frac{1}{4}$ „ „ „ 2,10 „ „
4. „ (4 „ „ „ 2,10 „ „
5. „ (6 „ „ „ 1,90 „ „
6. „ (4 $\frac{1}{2}$ „ „ „ 1,90 „ „

Praktisch war der Auslaugeprozeß also bereits nach der 3. Laugung, d. h. nach 11 $\frac{3}{4}$ Stunden beendet.

Während die vorstehend geschilderten Versuche einmal Anhaltpunkte über den überhaupt möglichen Grad der Aufbereitung der Schlacke nach den einzelnen Verfahren boten, lieferten sie gleichzeitig Unterlagen über die hierzu benötigte Zeit. Dabei fällt auf, daß das 4. Verfahren nicht nur in der Zeit, sondern vor allen Dingen in bezug auf den verursachten Kostenaufwand am günstigsten abschneiden dürfte. Aus diesem Grunde wurden die weiteren Untersuchungen auch nur unter Heranziehung dieses Verfahrens angestellt. Dabei war zu beachten, daß in keinem Falle die jeweils benutzte Lauge am Ende ihrer Reaktionsfähigkeit angelangt sein würde und zweifellos mehrmals zur Auslaugung frischer Schlacken herangezogen werden konnte. Um diese Frage weiter zu klären, wurden folgende Untersuchungen angestellt:

Versuchsanordnung. Schlacke und Ammoniak werden dauernd umgerührt, während aus einer Stahlflasche ein kräftiger Kohlensäurestrom durchgeblasen wird.

1. Versuchsreihe: Verhältnis von Schlacke zu Ammoniak wie 1:100. Die gleiche Schlacke wird viermal 2 Stunden lang mit frischem konzentrierten Ammoniak behandelt.

Lauge	Höchsttemperatur beim Versuch in °C	Dauer des Versuchs in Stunden	% P_2O_5 in der Restschlacke	Behandlungsdauer in Stunden
I	35	2	—	2
II	46	2	—	4
III	45	2	3,18	6
IV	40	2	2,61	8

2. Versuchsreihe: Verhältnis von Schlacke zu Ammoniak wieder wie 1:100. Frische Schlacke, jedoch der Reihe nach wieder die alten Laugen der 1. Versuchsreihe.

Lauge	Höchsttemperatur beim Versuch in °C	Dauer des Versuchs in Stunden	% P ₂ O ₅ in der Restschlacke	Behandlungsdauer insges. in Stunden
Ia	32	2	—	2
IIa	31	2	—	4
IIIa	23	4	—	8
IVa	27	2	2,68	10

3. Versuchsreihe: Verhältnis von Schlacke zu Ammoniak wieder wie 1:100. Frische Schlacke, jedoch der Reihe nach wieder die alten Laugen Ia—IVa der 2. Versuchsreihe, die also hiermit zum drittenmal benutzt werden.

Lauge	Höchsttemperatur beim Versuch in °C	Dauer des Versuchs in Stunden	% P ₂ O ₅ in der Restschlacke	Behandlungsdauer insges. in Stunden
Ib	26	2	—	2
IIb	33	2	—	4
IIIb	28	2	—	6
IVb	37	2	2,06	8

Aus Versuchsdauer und Verlauf bzw. Grad der Auslaugung in der 3. Versuchsreihe geht hervor, daß das benutzte Ammoniak auch nach 3maliger Verwendung seine Wirksamkeit noch nicht eingebüßt hatte, ein kontinuierlicher Betrieb also wohl möglich sein dürfte.

Wie aus obigen Ausführungen hervorgeht, betrug das Verhältnis von Schlacke zu Ammoniak 1:100. Dieser Überschuß an Flüssigkeit bedeutet naturgemäß in apparativ-räumlicher wie in geldlicher Hinsicht einen Nachteil. Bei der nachgewiesenen Aufnahme- und Reaktionsfähigkeit des Ammoniaks war jedoch anzunehmen, daß sich die Aufbereitung auch bei einem günstigeren Verhältnis von Schlacke zu Ammoniak durchführen ließe. Um den Nachweis zu erbringen, wurde die 1. Versuchsreihe in einer 4. Versuchsreihe nachgeprüft, wobei jedoch Schlacke und Ammoniak im Verhältnis von 1:10 statt wie bisher 1:100 standen.

4. Versuchsreihe: Verhältnis von Schlacke zu Ammoniak wie 1:10. Nach je 2 Stunden wurde die Flüssigkeit abgehobert und durch die gleiche Menge frischen Ammoniaks ersetzt.

Lauge	Höchsttemperatur beim Versuch in °C	Dauer des Einzelversuchs in Std.	% P ₂ O ₅ in der Restschlacke	Behandlungsdauer insges. in Stunden
I	47	2	—	2
II	40	2	—	4
III	46	2	—	6
IV	39	2	3,13	8

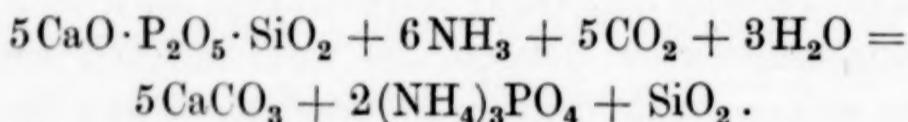
Aus dieser Versuchsreihe ersieht man, daß unsere Annahme zutrifft.

In einer 5. Versuchsreihe wurde anschließend das Verhältnis von Schlacke zu Ammoniak auf 1:2 getrieben. Infolge Ammoniakmangel waren jedoch nach 8stündiger Behandlung nur 3% P_2O_5 in Lösung gegangen.

Betrachtet man noch kurz die theoretische Seite des Problems, so wäre dazu etwa folgendes zu sagen:

Übergießt man fein gemahlene Thomasschlacke mit überschüssigem Ammoniak und leitet unter Umrühren bei Zimmertemperatur einen kräftigen Kohlensäurestrom hindurch, so geht die citratlösliche Phosphorsäure praktisch ganz in Lösung, während die nicht citratlösliche Phosphorsäure sowie Eisen und Mangan, wie durch chemische Prüfung festgestellt wurde, im Rückstand bleiben. Als Ammoniak kann auch ein unreines technisches Erzeugnis, als billige Kohlensäure können die Abgase von Kraftmaschinen, Winderhitzern usw. Verwendung finden. Die Kohlensäure wirkt dabei wie die Mineralsäuren, die die citratlösliche Phosphorsäure aus ihren Verbindungen (theoretisch = Silikokarnotit = $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$) spalten.

Das Verfahren läßt sich somit auf folgende chemische Gleichung bringen:



In jedem Fall kommt bei der Aufbereitung der Thomasschlacke nach vorstehenden Verfahren eine wasserlösliche Verbindung von phosphorsaurem Ammoniaksalzen zustande, wenn auch, je nach dem wechselnden Charakter des Schlackenbildners, nicht immer reiner Silikokarnotit in der Schlacke vorhanden ist, damit auch nicht immer neutrales Ammoniumphosphat (Triammonphosphat) gebildet werden kann. Der Prozeß verläuft infolge der eigenen schwachen Reaktionswärme bei niedriger Temperatur (30—50° C) und dauert nach den bisherigen Feststellungen in kontinuierlicher Führung nach viermaligem Laugenwechsel etwa 8 Stunden.

Das aus der wasserlöslichen Verbindung der phosphorsauren Ammoniaksalze nach dem Abdampfen und Auskristallisieren gewonnene Salz läßt sich unmittelbar als Stickstoff-Phosphorsäuredünger werten. Man kann aber die Phosphorsäure auch wieder an Kalk binden und dann das Ammoniak zurückgewinnen, um es erneut dem Laugeprozeß zuzuführen. Besonders vorteilhaft ist, daß die Lauge auch nach mehrfacher Behandlung frischer Schläcke noch kräftig wirksam ist.

Die Aufbereitung der Thomasschlacke ist ohne weiteres im Gegenstromprinzip und kontinuierlich durchzuführen, wobei es sich als zweckmäßig erwiesen hat, mit einem Überschuß an Ammoniak in der Lösung zu arbeiten und höhere Laugentemperaturen als 50° C nach Möglichkeit zu vermeiden.

Den verbleibenden Rückstand, in dem Eisen, Mangan und Kalk angereichert sind, kann man beispielsweise durch Sintern stückig machen und erneut der Verhüttung zuführen.

Zusammenfassung

Es wurde der Nachweis erbracht, daß es möglich ist, Thomasschlackenmehl auf chemischem Wege aufzubereiten. Dabei wird neben einem hochwertigen Düngemittel ein sich zur Wiederverhüttung eignender, an Eisen, Mangan und Kalk angereicherter Zuschlag gewonnen, der bisher samt der citratunlöslichen Phosphorsäure verlorenging.

Aachen, Institut für Eisenhüttenkunde der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1941.

Das Atomgewicht des Ytterbiums

Von O. HÖNIGSCHMID und FR. HIRSCHBOLD-WITTNER

Vor acht Jahren führte der eine von uns in Gemeinschaft mit H. STRIEBEL¹⁾ eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Ytterbiums aus, wobei ein Ytterbiumpräparat Verwendung fand, das von W. PRANDTL²⁾ hergestellt und durch seine röntgenspektroskopische Untersuchung als rein erkannt worden war. Die Verantwortung für die Reinheit des Materials mußten wir PRANDTL überlassen.

Die von uns ausgeführte Analyse des Trichlorids ergab als Mittel von 18 Bestimmungen den Atomgewichtswert $Yb = 173,04$, der auch Aufnahme in die internationale Tabelle gefunden hat.

Kurze Zeit nachher untersuchte ASTON³⁾ das Massenspektrum des Ytterbiums, erhielt zwar gute Aufnahmen des Spektrums, das die fünf Isotope 171, 172, 173, 174, 176 erkennen lies, doch konnte die relative Häufigkeit derselben wegen der engen Nachbarschaft der Linien nur „roh geschätzt“ werden. Aus seinen massenspektroskopischen Daten und dem aus der DEMPSTERSchen Kurve für Ytterbium abgeleiteten Packungsanteil von $\pm 0,0$ und mit dem Umrechnungsfaktor 0,999 725 berechnet sich das chemische Atomgewicht⁴⁾ 173,15. In Anbetracht des Umstandes, daß ASTON selbst nur von einer rohen Schätzung der relativen Häufigkeit der einzelnen Atomarten spricht, ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten eine befriedigende.

Von Frau Dr. I. NODDACK wurde uns nun ein Ytterbiumpräparat zur Verfügung gestellt, das von A. BRUKL⁵⁾ nach dem Verfahren

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. H. STRIEBEL, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 385.

²⁾ W. PRANDTL, Z. anorg. allg. Chem. **209** (1932), 13.

³⁾ F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc. A. **146** (1934), 52.

⁴⁾ O. HAHN, S. FLÜGGE u. J. MATTAUCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**. A. (1940), 17.

⁵⁾ A. BRUKL, Z. anorg. allg. Chem. **50** (1937), 25.

von YNTEMA¹⁾ durch wiederholte elektrolytische Reduktion von ytterbiumreichen Erdgemischen gewonnen worden war. Das Präparat wurde von Frau I. NODDACK gründlich röntgenspektroskopisch untersucht und sie teilte uns folgenden Befund mit: „Das Ihnen zur Atomgewichtsbestimmung übersandte Yb_2O_3 , das ich vor und nach der Atomgewichtsbestimmung röntgenspektroskopisch untersuchte, enthält 0,03—0,04% Cp_2O_3 , sonst aber keine andere Erde, wobei die Nachweisgrenze für die Elemente La—Cp und Y bei 0,03, für Sc bei etwa 0,02% liegt.“ Da das Material von der Nachbarerde Cassiopeium maximal nur 0,04% enthält, ist schon auf Grund des Trennungsverfahrens kaum anzunehmen, daß noch Spuren von Ytterbium oder Scandium zugegen seien. Wir sind deshalb wohl berechtigt, das Präparat als durch die quantitative röntgenspektroskopische Analyse vollkommen definiert und damit als atomgewichtsrein anzusehen. Von dem seinerzeit uns von PRANDTL zur Verfügung gestellten Ytterbiumpräparat konnte dies nicht gesagt werden, da eine quantitative Auswertung des Röntgenspektrums fehlte. Die Analyse des aus dem BRUKLSCHEN Ytterbiumpräparat hergestellten Trichlorids sollte demnach ein zuverlässiges Atomgewicht dieses Elementes liefern.

Darstellung und Analyse des Ytterbiumtrichlorids

Das erhaltene Ytterbiumoxyd wurde in destillierter konstant siedender Salzsäure gelöst und mit reinster Oxalsäure das Oxalat aus der stark sauren Lösung gefällt. Das getrocknete Oxalat wurde im elektrischen Ofen im Platintiegel zu Oxyd verglüht, dieses wiederum in Salzsäure gelöst und die Oxalatfällung wiederholt. Im Verlauf der Untersuchung wurden des öfteren die bei den Analysen anfallenden Filtrate zur Wiedergewinnung des Ytterbiummaterials aufgearbeitet, wobei die Erde zunächst durch Ammoniak als Hydroxyd abgeschieden und die salzaure Lösung desselben wieder mit Oxalsäure gefällt wurde. Es kamen also Präparate zur Analyse, die beim Fortschreiten der Arbeit immer zahlreicheren Oxalatfällungen unterworfen worden waren. Eine damit zusammenhängende Änderung der Zusammensetzung des Analysenmaterials konnte auch nicht andeutungsweise festgestellt werden. Das reine Oxyd wurde schließlich in Salzsäure gelöst, die Lösung durch einen Platin-Gooch-Tiegel filtriert,

¹⁾ L. F. YNTEMA, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 2782 u. R. W. BALL u. L. F. YNTEMA, ebenda 52 (1930), 4264.

stark eingeengt und unter Eiskühlung durch Sättigen mit Chlorwasserstoff das kristallisierte Chlorid zur Abscheidung gebracht. Durch Zentrifugieren in Platintrichtern wurden die Kristalle von der Mutterlauge getrennt und im Vakuumexsiccator über geschmolzenem Ätzkali getrocknet. Das schon stark verwitterte Salz wurde in einem gewogenem Platinschiffchen durch Erhitzen im trockenen Chlorwasserstoff bei allmählich bis 450° gesteigerter Temperatur langsam vollständig entwässert. Ein Schmelzen des Ytterbiumchlorids mußte, wie schon in der ersten Untersuchung gezeigt worden war, wegen der bei der hohen Schmelztemperatur eintretenden Dissoziation unterbleiben. Um zu prüfen, ob nicht schon die Trocknungstemperatur von 450° zu hoch sei, wurde bei Ausführung der Analyse Nr. 13 zunächst die Temperatur nur auf 350° gesteigert, längere Zeit konstant gehalten, dann das Chlorid gewogen und neuerdings wieder $2\frac{1}{2}$ Stunden im Chlorwasserstoff erhitzt. Es zeigte sich, daß nach etwa 8-stündigem Erhitzen auf 350° das Gewicht konstant geworden war und sich nicht mehr änderte, wenn die Temperatur jetzt während 2 Stunden auf 450° erhöht wurde.

Das gewogene Salz löste sich klar in Wasser ohne jeden Rückstand. Der Vergleich mit Silber erfolgte in üblicher Weise durch nephelometrische Titration und in der Mehrzahl der Analysen auch noch durch Wägung des gefällten Chlorsilbers. Die Wägungen wurden für den luftleeren Raum korrigiert und dazu die Vakuumkorrekturen aus den folgenden spez. Gewichten berechnet:

Messing	8,4
YbCl_3	3,78
Ag	10,49
AgCl	5,56
Mittlere Luftdichte	0,00113

Das zu der Untersuchung verwendete Wasser sowie die sonstigen Reagenzien waren nach den in unserem Laboratorium üblichen und schon öfter beschriebenen Methoden gereinigt worden.

Als Mittel aller dieser Analysen ergibt sich für das Atomgewicht des von uns untersuchten Ytterbiumpräparates der Wert 173,104 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,016$.

Dieser Wert ist um 0,06 höher als jener, den seinerzeit der eine von uns gemeinsam mit H. STRIEBEL bei der mit dem von PRANDTL isolierten Ytterbium ausgeführten Bestimmung gefunden hatte.

Resultate

Nr.	YbCl ₃ i. Vak.	Ag i. Vak.	YbCl ₃ : 3Ag	At. G. v. Yb	AgCl i. V.	YbCl ₃ : 3AgCl	At. G. v. Yb
1	3,86107				5,94071	0,649934	173,108
2	3,82762				5,88965	0,649889	173,089
3	4,12899	4,78127	0,863576	173,117	6,35269	0,649959	173,119
4	2,58325	2,99157	0,863510	173,095	3,97473	0,649918	173,101
5	2,66672	3,08799	0,863578	173,117	4,10299	0,649946	173,113
6	2,58988	2,99916	0,863535	173,104	3,98478	0,649943	173,112
7	2,06819	2,39519	0,863476	173,085			
8	2,42097	2,80349	0,863556	173,100	3,72495	0,649934	173,108
9	2,08411	2,41356	0,863500	173,092	3,20680	0,649904	173,095
10	1,72464	1,99732	0,863477	173,085	2,65378	0,649881	173,085
11	3,12912	3,62361	0,863537	173,089	4,81490	0,649883	173,086
12	3,92599	4,54636	0,863546	173,107	6,04062	0,649932	173,107
13	4,98554	5,77369	0,863493	173,090	7,67151	0,649877	173,083
Mittel:		0,863526	173,098			0,649916	173,100

Das diesmal benutzte Material war, wie schon eingangs erwähnt, durch quantitative röntgenspektroskopische Analyse vollkommen definiert und als atomgewichtsrein erkannt worden. Durch den festgestellten Maximalgehalt von 0,04% Cp_2O_3 wurde das wahre Atomgewicht des Ytterbiums nur um etwa eine Einheit der dritten Dezimale erhöht, so daß durch diese geringe Beimengung der von uns angegebene Wert nicht berührt wird. Wir glauben deshalb berechtigt zu sein, den Wert

$$\text{Yb} = 173,10$$

als das wahrscheinlichste Atomgewicht des Ytterbiums anzusehen.

Die noch vorhandene Abweichung gegenüber dem massenspektroskopischen Wert 173,15 findet unschwer ihre Erklärung in der Unsicherheit, welche der Schätzung der relativen Häufigkeit der zahlreichen Isotope dieses Elementes anhaftet.

Zusammenfassung

Ein von A. BRUKL durch wiederholte elektrolytische Reduktion isoliertes Ytterbiummaterial erwies sich bei der von Frau Dr. I. NODDACK ausgeführten quantitativen röntgenspektroskopischen Untersuchung als atomgewichtsrein, da als fremde Beimengung nur die Nachbarerde Cassiopeium zu höchstens 0,04% festgestellt werden konnte, wodurch sich das Bruttoatomgewicht nur um 0,001 erhöht.

Es wurde aus dem erhaltenen Ytterbiumoxyd in üblicher Weise das wasserfreie Trichlorid dargestellt und dieses mit Silber gemessen. Als Mittel von insgesamt 21 Bestimmungen der Verhältnisse $\text{YbCl}_3:3\text{Ag}:3\text{AgCl}$ ergibt sich das Atomgewicht $\text{Yb} = 173,10$. Diese Zahl muß als der sicherste Wert für diese Konstante angesehen werden.

München, *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1941.

Über basische Wismutpermanganate

Von FR. HEIN und H. HOLZAPFEL

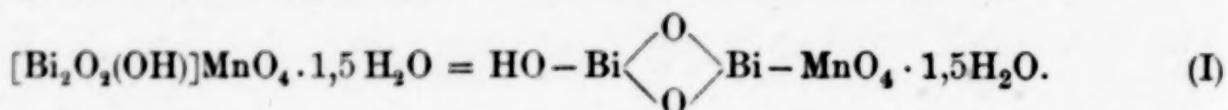
Mit 1 Abbildung im Text

Bei Durchsicht der einschlägigen Literatur und Handbücher der anorganischen Chemie gewahrt man zu seiner Überraschung, daß keinerlei Angaben über die Existenz eines Wismutpermanganates oder diesem nahestehender Verbindungen vorliegen. Entsprechende Versuche zeigen bestätigend, daß beim Zusammensehen geeignet erscheinender Wismutsalze, z. B. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mit Alkalipermanganat kein Salz dieser Art gebildet wird. Es treten höchstens Verfärbungen und Abscheidungen auf, die an die Bildung höherer Wismutoxyde und braunsteinähnlicher Gebilde denken lassen. Im Verlauf unserer Beschäftigung mit den Permanganaten deformierender Kationen, in erster Linie Silberpermanganat, und ihren Besonderheiten erschien es uns wünschenswert, auch die Beeinflussung des Permanganations durch die Wismutionen einer Prüfung zu unterziehen. Die bisher bekannten sonstigen Eigenschaften der Bi^{+++} -Ionen lassen nämlich erkennen, daß diese stark deformierende Wirkung besitzen. Man denke z. B. an die Eigenfarbe des BiBr_3 (gelb) und des BiJ_3 (schwarz) und daran, daß auch das Bismutyljodid BiOJ eine ausgesprochen farbige Substanz (orangerot) ist.

Wegen des Verhaltens der normalen Wismutsalze zu Permanganaten — wahrscheinlich bedingt durch die starke hydrolytische Spaltung und die dadurch hervorgerufene hohe Azidität der Lösungen — interessierten wir uns zunächst für die Wechselwirkung der Bismutylionen und Permanganationen.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial hierfür bot sich in dem außerordentlich gut löslichen Bismutylperchlorat BiOClO_4 . Die Lösungen dieses Salzes ergaben mit Alkalipermanganat tatsächlich schwer lösliche kristalline Fällungen, die als basische Wismutpermanganate angesprochen werden können. Die Zusammensetzung variierte mit den Versuchsverhältnissen, doch gelang es, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen definierte Präparate gut reduzierbar erhalten

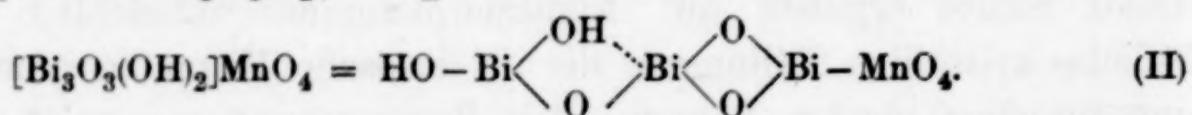
wurden. Im Regelfall entsteht zuerst stets, zumindest als Hauptprodukt, eine Substanz der Zusammensetzung $[\text{Bi}_2\text{O}_2\text{OH}](\text{MnO}_4) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, der möglicherweise folgende Konstitution zukommen könnte:



Die Fällungen haben wie gesagt deutlich kristalline Beschaffenheit und setzen sich infolge ihrer Schwere leicht ab. Unter dem Mikroskop erkennt man bei etwa 200facher Vergrößerung, daß die Präparate aus meist regelmäßigen 6eckigen Blättchen bestehen, die in der Durchsicht eine permanganatähnliche Farbe besitzen und dem unbewaffneten Auge ähnlich wie gepulvertes Permanganat erscheinen. Dieses basische Diwismutpermanganat ist in Wasser fast unlöslich und erteilt diesem auch nach längerer Berührung nur eine schwache Rosafärbung. Bei Gegenwart von Säuren wie HClO_4 nimmt die Löslichkeit erwartungsgemäß zu, eine Erscheinung, die auch zu beobachten ist, wenn anstatt von Säuren konzentriertere BiOClO_4 -Lösungen mit dem Präparat zusammengebracht werden.

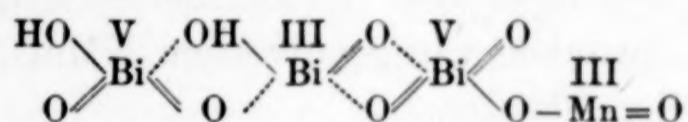
Eingehende Überprüfung der Bildungsbedingungen ergab übrigens, daß das Salz am einheitlichsten erhalten wird, wenn der Fällungslösung vor der Umsetzung eine gewisse Menge Perchlorsäure zugesetzt wird. Diese muß so bemessen sein, daß das Verhältnis $\text{Bi} : \text{ClO}_4$ den Wert $1 : 1,2$ nicht überschreitet.

Beim Stehen der Primärfällung unter der Reaktionslösung, noch besser beim gleichzeitigen Erhitzen auf dem Wasserbade, vollzieht sich eine bemerkenswerte Veränderung. Das Präparat wird dichter, die scharfe Begrenzung der Blättchen verwischt sich und gleichzeitig verschwindet ihre rote Farbe. Alles erscheint undurchdringlich schwarz. Dieser Vorgang verläuft anscheinend bei bestimmten BiOClO_4 -Konzentrationen besonders rasch und führt zu einem einheitlichen Produkt, wenn die Fällung mit einem Mindestüberschuß an Bismutylperchlorat (bei gleicher Konzentration wie oben!) bewirkt wird. Mit der Entstehung dieser neuen Substanz verliert sich auch die an sich geringe Löslichkeit des Anfangspräparates vollkommen. Die analytische Untersuchung ergab die Bildung eines basischen Triwismutpermanganates $\text{Bi}_3\text{O}_5\text{H}_2(\text{MnO}_4)$ von event. beistehender Struktur:



Diese Formel ist nicht verbindlich, sie wird nur zur Diskussion gestellt, da der chemisch unmittelbarste Nachweis der Permanganat-

struktur fehlt: Die Entsendung von MnO_4^- -Ionen in reines Wasser. Säuren wie $HClO_4$ nehmen in Berührung mit dem Präparat II zwar allmählich Permanganatfarbe an, auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber das ist nicht entscheidend, denn das tun sie mit Manganaten auch. Laugen werden umgekehrt im Kontakt mit dem Präparat II grün unter Bildung von Manganat. Dies Verhalten spricht nicht gegen die obige Formulierung, denn alkalische Suspensionen von $BiOOH$ geben mit Alkalipermanganat gleichfalls momentan Grünfärbung. Dieser Versuch läßt aber deutlich erkennen, daß dreiwertiges Wismut bei passenden Verhältnissen Permanganate reduzieren kann. Daher sind für das Präparat II bis auf weiteres auch Formeln diskutierbar, in welchen das Wismut zum Teil höherwertig (5 wertig), das Mangan entsprechend niedrigerwertig ist, z. B.



Strukturuntersuchungen, noch mehr wohl magnetochemische Messungen dürften hier die erforderlichen Aufschlüsse geben.

Das basische Triwismutpermanganat scheint angesichts seiner Schwerlöslichkeit für die analytische Bestimmung des Mangans geeignet. Entsprechende Versuche werden zur Zeit durchgeführt.

Es ist schließlich noch bemerkenswert, daß das kristallisierte Präparat I nur wenige zumeist sehr schwache Interferenzlinien im DEBYE-SCHERRER-Diagramm zeigt, während das auch unter dem Mikroskop amorph erscheinende Präparat II ein sehr charakteristi-

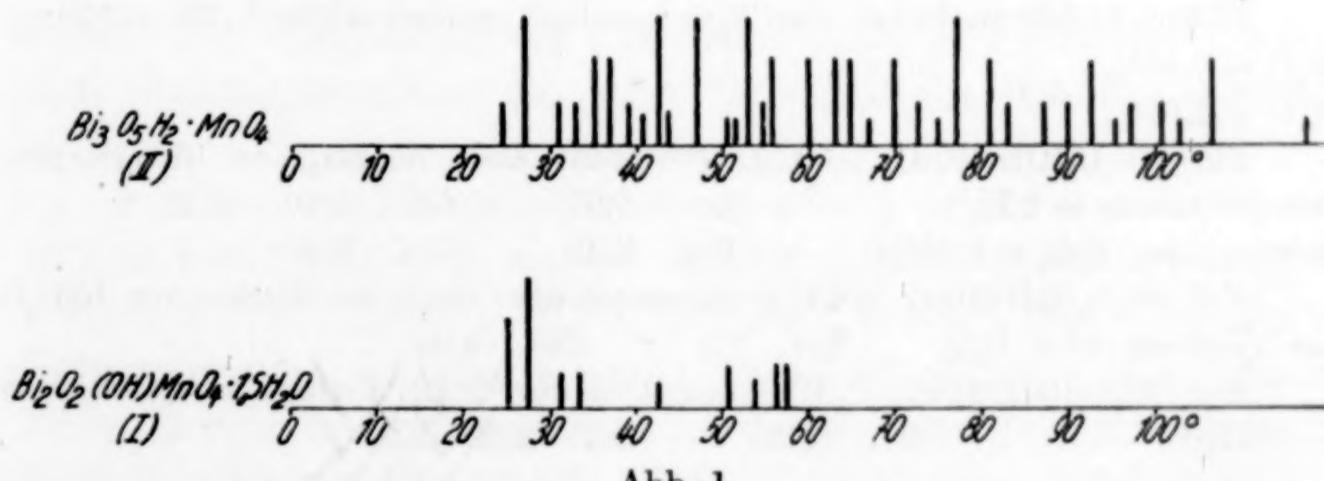


Abb. 1

DEBYE-SCHERRER-Diagramme basischer Wismutpermanganate

sches, an starken und scharfen Linien reiches Interferenzbild ergibt (vgl. das Diagramm). Die Aufnahmen wurden mit CuK_α -Strahlung in der kleinen SIEMENS-Apparatur gemacht (14 mA., 37 kV, Belichtungszeit 300 min für Präparat I, 30 min für Präparat II).

Versuche

1. Basisches Diwismutpermanganat, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{OHMnO}_4 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$

Diese Verbindung entsteht in besonders einheitlichem und vorteilhaftem Zustand, wenn man folgende Bedingungen einhält.

200 cm³ einer m/10-BiOClO₄-Lösung werden nach Hinzufügen von 1,5 cm³ 20%iger Perchlorsäure in der Kälte portionsweise und unter Rühren mit 100 cm³ einer m/50-NaMnO₄-Lösung versetzt. Die Lösung bleibt zunächst klar und nimmt Permanganatfarbe an. Erst von einer höheren Permanganatkonzentration ab wird die Lösung dunkelkirschrot und scheidet gleichzeitig einen feinkristallinen, schweren Niederschlag ab, der, alsbald filtriert, nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen über verschiedenen Trockenmitteln im Vakuum etwa das Aussehen von gepulvertem KMnO₄ hat. Ausbeute etwa 1 g = 80% der Theorie.

Das über Na_2SO_4 bzw. CaCl_2 im Vakuum konstant getrocknete Präparat wurde zur Ermittlung des gebundenen Wassers teils über P_2O_5 , teils durch Erhitzen weiter entwässert, wobei im letzteren Falle wegen der gleichzeitigen Sauerstoffabgabe das Wasser durch Absorption im Chlorcalciumrohr mikroanalytisch erfaßt wurde.

Einwaage 132,647 bzw. 143,824 mg Subst. ergaben gechlüht 7,424 bzw. 8,843 mg $H_2O = 5,60$, 6,15%.

1,1475 g Subst. (Na_2SO_4 -konstant) verloren über P_2O_5 0,0419 g H_2O .

0,9954 g Subst. über CaCl_2 konstant verloren über P_2O_5 im Vakuum 0,0143 g
 $\text{H}_2\text{O} = 1,44\%$:

28,615, 24,050 mg Subst. über P_2O_5 konstant ergaben erhitzt 0,738, 0,539 mg
 $H_2O = 2,58\%$ } 2,41.
 $H_2O = 2,24\%$ }

Für $[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})]\text{MnO}_4 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ (konstant über Na_2SO_4) bei Abgabe des Gesamtwassers = $2 \text{ H}_2\text{O}$ Ber. 5,87 Gef. 5,60 6,15

Verlust über $P_2O_5 = \frac{7}{6}H_2O$ Ber. 3,42 Gef. 3,65
 Für $[Bi_2O_3(OH)]MnO_4 \cdot \frac{5}{6}H_2O$ (konstant über $CaCl_2$ bei Abgabe von $\frac{1}{2}H_2O$)

bei Trocknen über P_2O_5 Ber. 1,5 Gef. 1,44
 Für $[Bi_2O_2(OH)]MnO_4 \frac{1}{3} H_2O$ (konstant über P_2O_5) Verlust des Restwassers
 $\frac{5}{3} H_2O$ Ber. 2,53 Gef. 2,52-2,31

Zur Ermittlung des MnO_2 -Gehaltes wurden die Präparate

anfangs direkt mit Oxalsäure in der üblichen Weise titriert. Dabei bildeten sich aber oft braune Produkte (Braunstein?), die dann schwer wieder zu beseitigen waren und daher Übertitrationen zur Folge hatten. Auch bei Verwendung von Oxalsäureüberschuß und Rücktitration traten Schwierigkeiten auf, da die Auflösung infolge Bildung

basischer Wismutoxalate sehr viel Zeit beanspruchte und damit Unsicherheiten hinzukamen. Geeignet erwies sich schließlich die jodometrische Methode, wobei aber unbedingt unter Kohlendioxyd gearbeitet werden mußte.

Das Wismut wurde in den austitrierten Lösungen am besten als BiOCl gefällt und bestimmt, da die nach G. SPACU und P. SPACU¹⁾ erhaltenen Resultate meist zu hoch ausfielen.

0,2260, 0,1882 g Substanz ergaben 0,1982, 0,1656 g BiOCl , 0,1835 Substanz desgleichen 0,1605 g BiOCl .

0,1371, 0,2059 g Substanz verbrauchten 11,56, 17,59 cm^3 n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [$\log T = 0,00043^2)$].

0,2352 g Substanz desgleichen 19,95 cm^3 n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Fixanal).

Für $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{H} \cdot \text{MnO}_4 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (P_2O_5 -konstant).

Ber.	Bi 70,61	MnO_4' 20,09
Gef.	Bi 70,31, 70,61, 70,21	MnO_4' 20,08, 20,34, 20,17

Das basische Diwismutpermanganat kommt bei Einhaltung der in der Darstellungsvorschrift gegebenen Bedingungen am besten heraus. Auch bei anderen Mischungsverhältnissen entsteht es bevorzugt, solange man für einen angemessenen Überschuß des BiOClO_4 sorgt. So wurde auch bei Umsetzung von nur 50 cm^3 m/10- BiOClO_4 -Lösung mit 100 ccm m/50- KMnO_4 -Lösung eine recht brauchbare Fällung erhalten.

Beim Molverhältnis 1 : 1 und umgekehrter Fällungsfolge wurden die Sechseckblättchen schon erheblich kleiner (5—10 mal) als sonst. Bei weiterer Steigerung des MnO_4' -Überschusses (4 : 1) nimmt der Niederschlag ein andersartiges Aussehen an. Er wird gelbrot und besteht zur Hauptsache aus wattebauschartigen, verfilzten Gebilden ohne Kristallcharakter, die beim Molverhältnis 8 : 1 ausschließlich auftreten.

Bei dem empfohlenen Verhältnis ist der angegebene HClO_4 -Zusatz notwendig, da sonst anscheinend Verunreinigung durch basischere Gebilde erfolgt. Höhere HClO_4 -Konzentrationen führen dagegen zu Präparaten, die umgekehrt zuviel MnO_4' enthalten. Nach unseren Feststellungen ist es zweckmäßig, bei der Dosierung der Perchlorsäure unter dem Molverhältnis 2 ClO_4' : 1 Bi^{+++} zu bleiben. Stärkere HClO_4 -Zusätze erhöhen zudem die Löslichkeit beträchtlich, eine Beobachtung, die auch bei größeren BiOClO_4 -Konzentrationen gemacht wurde.

Die Substanz ist unter anderem auch in Aceton unlöslich.

¹⁾ G. SPACU u. P. SPACU, Z. analyt. Chem. 93, 263.

²⁾ T = Titer.

2. Basisches Triwismutpermanganat

Wenn man den unter den obigen Bedingungen erzeugten Niederschlag, der übrigens beim Aufrühren als Suspension den Anblick schön glitzernder Kristallwolken bietet, nicht alsbald filtriert, sondern mehrere Tage unter der Fällungslösung stehenläßt, nimmt er ein wesentlich anderes Aussehen an, und gleichzeitig verliert die überstehende Flüssigkeit die ursprüngliche Rosafarbe vollkommen. Bei mikroskopischer Betrachtung ist die kristalline Beschaffenheit nicht mehr zu erkennen, und die Substanz besteht durchweg aus kleinen, kugelartigen, dichten und schwarzen Partikeln. Die gleiche Verwandlung erfolgt bereits in quantitativem Ausmaß bei eintägigem Erhitzen der nach 1) erhaltenen Fällung unter der Reaktionsfällung. Die Untersuchung der mit Wasser ausgewaschenen und über Na_2SO_4 bzw. P_2O_5 konstant getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

156,189 bzw. 254,369 mg Substanz ergaben erhitzt 2,714 bzw. 4,438 mg H_2O (absorbiert). 0,2075, 0,2072 g Substanz (P_2O_5 -trocken) lieferten 0,1975, 0,1956 g BiOCl .

0,2745, 0,1564 g Substanz verbrauchten 16,08, 9,57 cm³ n/10-Oxalsäure; 0,1757 g Substanz verbrauchten 10,75 cm³ n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [log T : 0,00043¹⁾]. 0,2324 g Substanz verbrauchten 14,35 cm³ n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Für $\text{Bi}_3\text{O}_5\text{H}_2(\text{MnO}_4) = 827,95$. H_2O Ber. 2,18 Gef. 1,74, 175.

Bi Ber. 75,73 Gef. 76,38, 75,75

MnO_4 Ber. 14,36 Gef. 13,93, 14,55, 14,57, 14,69

(Für das wasserfreie Präparat berechnen sich Bi = 77,41%, MnO_4 = 14,68%)

Versuche entsprechende Verbindungen durch Umsetzung der acetonischen Lösung von BiOClO_4 mit KMnO_4 in Aceton zu erhalten, führten unter sofortiger Rotbraunfärbung der Lösung zu braungelben Produkten, die sich in Wasser spielend mit brauner Farbe lösten, wobei wahrscheinlich kolloide Braunstein-Dispersionen entstanden. Bei rascher Fällung in umgekehrter Reihenfolge entstanden primär permanganatfarbige Abscheidungen, die indessen in dem Acetonmilieu bald braun wurden.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Bismutylperchlorat mit Alkalipermanganaten werden je nach den Versuchsbedingungen basisches Diwismutpermanganat $[\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})]\text{MnO}_4 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ (I) bzw. basisches Triwismutpermanganat $[(\text{Bi}_3\text{O}_3)(\text{OH})_2]\text{MnO}_4$ (II) erhalten. Diese wenig

¹⁾ T = Titer.

bzw. schwer löslichen Salze stellen die ersten überhaupt bekannt werdenden Permanganatderivate des Wismuts dar. Ihre Konstitution, insbesondere der Permanganatcharakter des basischen Triwismutpermanganats bedarf noch der näheren Untersuchung, da infolge intramolekularer Oxydoreduktionsvorgänge auch andere Formulierungen zur Diskussion stehen.

Während I schon mikroskopisch deutlich kristallin ist, gibt sich dies für II erst durch das sehr linienreiche DEBYE-SCHERRER-Diagramm zu erkennen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1941.

Umsetzungen von Metallorganoverbindungen mit Eisenpentacarbonyl und Eisencarbonylwasserstoff

Von FR. HEIN und H. POBLOTH

Metallicarbonyle sind schon von verschiedenen Autoren¹⁾ in das Gesamtgebiet der metallorganischen Verbindungen mit eingereiht worden. Das erscheint berechtigt, denn in beiden Fällen besteht eine Bindung des Metalls an das Kohlenstoffatom.

Bisher sind aber unmittelbar durch Experimente belegte Beziehungen zwischen beiden Klassen nicht bekannt geworden. Insbesondere kennt man Verbindungen, die gleichzeitig Organoreste und Kohlenoxyd an Metall gebunden enthalten, nicht. Seit der Beobachtung von JOB^{2,3)}, wonach Kohlenoxyd in Reaktionsgemischen, die normalerweise zu Organochromverbindungen führen, die Bildung von Chromhexacarbonyl hervorruft, ist hierfür eine Andeutung vorhanden. HIEBER⁴⁾ diskutiert ein hypothetisches Schema, das die primäre Bildung von Carbonyladdukten chromorganischer Verbindungen zur Voraussetzung hat, die sich dann bei der anschließenden Säurezersetzung entsprechend dismutieren sollen. Die Frage nach der Existenz derartiger Verbindungen ist also immer dringlicher geworden. Für die Zusammenfassung der Metallicarbonyle und Metallorganoverbindungen spricht auch die in beiden Fällen vorliegende überwiegend homöopolare Bindungsart. Ein gewisser Unterschied ist allerdings wohl vorhanden: Bei den Metallorganoverbindungen ist das Elektronenpaar $Me : R$ dadurch entstanden, daß jeder Partner ein Elektron beisteuert. Bei den Carbonylen ist das Metall dadurch, daß eine höhere Edelgasschale angestrebt wird, Akzeptor für beide Elektronen $Me + : CO \rightarrow Me : CO$. Hierin wird wohl die offensichtliche Schwierigkeit der gegenseitigen Vertretbarkeit von R und CO begründet sein,

¹⁾ J. SCHMIDT, „Organo-Metallverbindungen“. II. Teil. Stuttgart 1934.

²⁾ A. JOB u. A. CASSEL, Compt. rend. 183 (1926), 58 und 392.

³⁾ A. JOB u. J. RONOILLOIS, Compt. rend. 187 (1928), 564.

⁴⁾ W. HIEBER u. E. ROMBERG, Z. anorg. allg. Chem. 221 (1935), 321.

denn viele Organobildner unter den Metallen geben keine Carbonyle bzw. nur unechte Carbonyle, z. B. $(\text{KOC})_6$, umgekehrt liefern typische Carbonylbildner (Übergangsmetalle) keine bzw. nur instabile Metallalkyle.

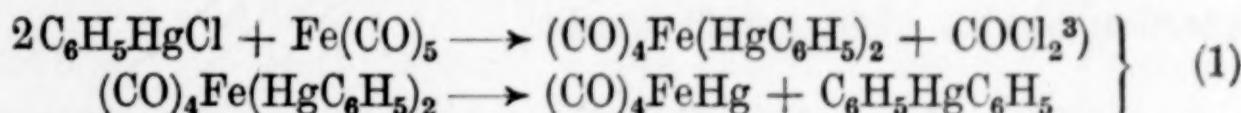
Angesichts dieser Sachlage erschien es angebracht, grundsätzlich das Verhalten von Organometallverbindungen zu Metallcarbonylen bzw. passenden Derivaten derselben zu untersuchen, um evtl. zu gemischten Verbindungen der obigen Art zu gelangen und so ihre Eigenschaften kennenzulernen. Die Versuche wurden zunächst auf Eisenpentacarbonyl und Eisencarbonylwasserstoff beschränkt.

Allgemein konnte festgestellt werden, daß die angewandten Organometallverbindungen mit Eisenpentacarbonyl usw. reagieren, wenn auch die Intensität bzw. Leichtigkeit der Umsetzung und ihr Ausmaß sehr verschieden waren und längst nicht in allen Fällen zu klaren Einblicken führten. Bis auf einen Fall war es bisher auch nicht möglich, mit voller Sicherheit die erwarteten Organometallcarbonyle zu erzielen, da sich oft Dismutationen überlagerten und reine Metallcarbonyle als bevorzugte Systeme angestrebt wurden.

I. Umsetzung des Eisenpentacarbonyls

1. Mit Organoquecksilberverbindungen

Es wurde zunächst das Verhalten des Eisenpentacarbonyls selbst zu verschiedenen Metallorganoverbindungen untersucht. Um gewissermaßen den Anschluß an die HOCK'sche Umsetzung des Eisenpentacarbonyls mit Sublimat¹⁾ zu gewinnen, wählten wir zuerst Quecksilberverbindungen. Entsprechend der Beziehung $\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{RHgCl} \rightarrow \text{HgR}_2$ wurde zu Anfang Phenylquecksilberchlorid herangezogen. Während bei gewöhnlicher Temperatur in der benzolischen Lösung keine Einwirkung zu bemerken war, erfolgte beim Erhitzen eine Abscheidung der von HOCK²⁾ erstmalig beschriebenen Verbindung $\text{HgFe}(\text{CO})_4$. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ließ daneben nur noch die Bildung von geringen Mengen von Diphenylquecksilber und Benzophenon erkennen. Eine eigentliche Organoquecksilber-Eisencarbonylverbindung war aber nicht festzustellen. Wahrscheinlich ist folgender Reaktionsmechanismus anzunehmen:

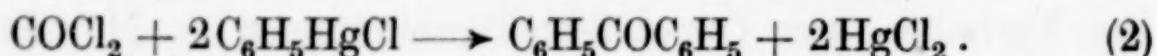


¹⁾ H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928), 2097.

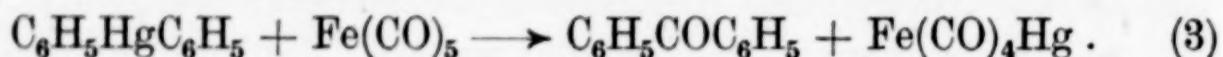
²⁾ H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929), 431.

³⁾ Diese Formulierung entspricht dem von HOCK [vgl. H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928), 2097] entwickelten Reaktionsbild für die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HgCl_2 .

Versuche, das hiernach zu erwartende Phosgen nachzuweisen, waren ergebnislos. Möglicherweise fand es dank seiner großen Reaktionsfähigkeit Gelegenheit genug, sofort sich weiter umzusetzen. Das Auftreten des Benzophenons könnte damit zusammenhängen:



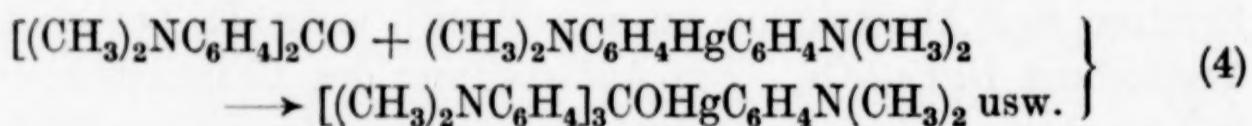
Indessen war es nicht möglich, gemäß dieser Formulierung Sublimatbildung zu ermitteln. Sicher läßt sich aber folgende Entstehung für das Benzophenon angeben:



Als nämlich anstatt des Phenylquecksilberchlorids das Diphenylquecksilber selbst zur Umsetzung gebracht wurde, entstand in analoger Reaktion die Hock'sche Substanz $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ neben Benzophenon, das hier in sichtlich größerer Menge erhalten wurde.

Das $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ scheint demnach infolge besonderer Stabilität so angestrebt zu werden, daß andere Möglichkeiten ganz zurücktreten. Hierfür sprechen auch die relativ günstigen Ausbeuten (fast 60%).

Bestätigt wurde dieser Eindruck durch die Beobachtungen, die bei der Reaktion des *p*-Mercuri-bis-dimethylanilins mit Eisenpentacarbonyl gemacht wurden. Auch hier entstand in entsprechendem Ausmaße Quecksilber-Eisentetracarbonyl. Daneben gelang es, das dem Benzophenon analoge MICHLER-Keton $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ einwandfrei nachzuweisen. Bemerkenswerterweise bildete sich gleichzeitig auch eine farbige Substanz, die durch Oxydation mit Bleidioxyd in Gegenwart von Salzsäure in Kristallviolett übergeführt werden konnte und demnach als ein Leukoderivat dieses Farbstoffes aufgefaßt werden muß. Sehr wahrscheinlich geht die Bildung der Substanz auf Folgereaktionen des MISCHLER'schen Ketons zurück:

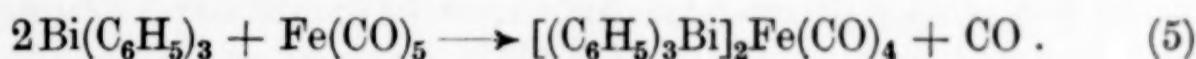


Auch bei der Wechselwirkung zwischen Eisenpentacarbonyl und Quecksilberdiäthyl entstand wiederum Quecksilber-Eisentetracarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$. Organische Reaktionsprodukte wie Propion konnten hierbei nicht gefaßt werden.

2. Mit Triphenylwismut

Nachdem das Verhalten der Quecksilber-Organoverbindungen zum Eisenpentacarbonyl auf Grund obiger Versuche in großen Zügen geklärt war, untersuchten wir die Reaktion mit Wismuttriphenyl.

Wiederum erfolgte erst in der Wärme und innerhalb mehrerer Tage eine merkliche Umsetzung. Das Reaktionsprodukt erwies sich als eine pyrophore Substanz, deren Verarbeitung erhebliche Schwierigkeiten bereitete. Die Untersuchung ergab unter anderem ein Präparat, das auf ein Eisen- 2 Wismutatome enthielt und vermutlich als ein Addukt des Wismuttriphenyls mit dem Eisentetracarbonyl aufgefaßt werden kann. Wahrscheinlich vollzieht sich die Bildung auf folgende Weise:

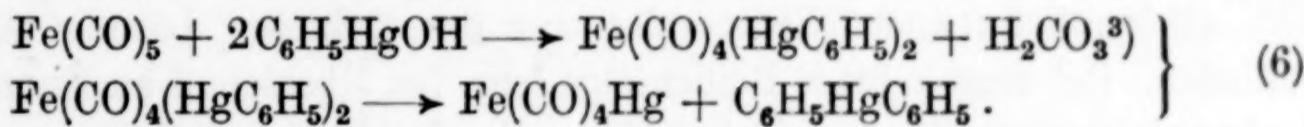


Diese Deutung könnte auch die lange Bildungsdauer erklären, doch bedarf es noch eingehender Untersuchungen, um ein endgültiges Bild zu gewinnen. Die gleichzeitige Entstehung von Benzophenon (geringe Mengen) dürfte auf Nebenreaktionen der Art zurückgehen, wie sie schon beim Diphenylquecksilber beschrieben wurden.

3. Mit Metallorganobasen

Hier bestand nach den Beobachtungen von FEIGL¹⁾ und insbesondere von HIEBER²⁾ die Möglichkeit, leichter zu den erwarteten gemischten Organometall-Carbonylen zu gelangen. Es stellte sich heraus, daß auch hierbei Folgereaktionen das Reaktionsbild komplizieren.

Die Einwirkung des Eisenpentacarbonyls auf Phenylquecksilberhydroxyd (in Methanol) führte wieder zur Hock'schen Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ als Endstufe. Das war nach den bisherigen Erfahrungen mit Quecksilberorganoverbindungen nicht weiter verwunderlich und bestätigte nur den dort gewonnenen Gesamteindruck. Folgende Formulierung ist wohl zutreffend:



Aus der Reaktionslösung konnte in der Tat Diphenylquecksilber isoliert werden. Auch ist nach Ablauf der Umsetzung keine alkalische Reaktion der Lösung mehr festzustellen.

Auch mit Diphenylthalliumhydroxyd setzte sich das Eisenpentacarbonyl in Methylalkohol unter charakteristischen Erscheinungen um. Die Lösung wird tief rot und gleichzeitig entsteht ein

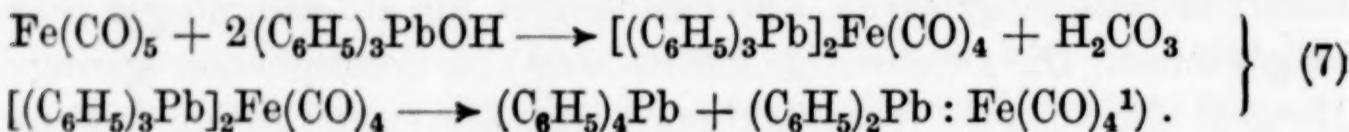
¹⁾ F. FEIGL u. P. KRUMHOLZ, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933), 242.

²⁾ W. HIEBER u. F. LEUTERT, Z. anorg. allg. Chem. **204** (1932), 145.

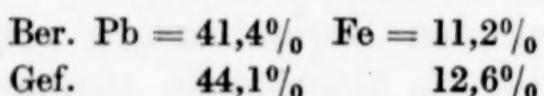
³⁾ Wird durch überschüssige Base absorbiert.

dunkelbrauner Niederschlag, der über Phosphorpentoxyd das Aussehen von rotem Eisenoxyd annimmt. Die Zusammensetzung war uneinheitlich, und es gelang nicht, definierte Präparate zu erzielen.

Ebenfalls merkwürdig war die Einwirkung des Eisenpentacarbonyls auf Triphenylbleihydroxyd in Methylalkohol. Erst in der Wärme schied sich eine dunkelgraue unlösliche Substanz ab, die in Analogie zu dem Fe-Tl-Produkt wechselnde Verhältnisse zwischen Eisen und Blei aufwies. Als Nebenprodukte wurden Tetraphenylblei und Benzophenon gefunden. Das läßt zusammen mit den Analysenwerten zum Teil auf folgende Vorgänge schließen:



Das hiernach auftretende $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ scheint unbeständig zu sein und wird bei Luftzutritt unter Verlust von Kohlenoxyd zu einem Gemisch von vermutlich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCO}_3 + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ oxydiert:



Das Benzophenon könnte schließlich durch eine untergeordnete Nebenreaktion zustande kommen:



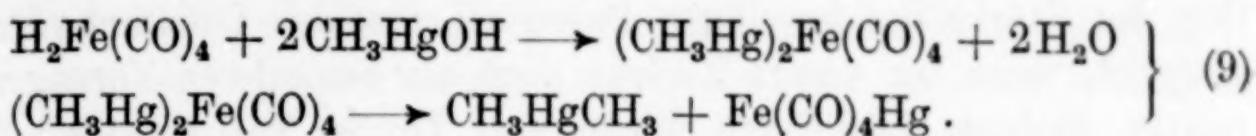
II. Eisencarbonylwasserstofflösungen und metallorganische Basen

Die Umsetzungen traten immer schnell ein und waren dadurch charakterisiert, daß beim Vorlegen der Basenlösung primär stets milchige Trübungen auftraten, die sich rasch verdichteten und schließlich als dunkelbrauner Niederschlag aus der farblosen Lösung abschieden. Bei umgekehrter Reihenfolge bzw. bei Überschuß an Eisencarbonylwasserstofflösung färbte sich die Reaktionsmischung nur intensiv dunkelrot und die Fällung blieb aus bzw. war unvollkommen.

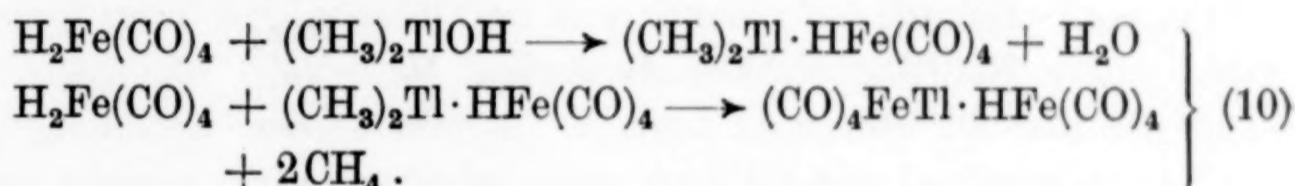
Der Niederschlag mit Methylquecksilberhydroxyd war zum Teil in Petroläther mit dunkelroter Farbe löslich und nur einmal konnte daraus eine kristallisierte Substanz ausgeschieden werden, die sich qualitativ als eine Organoquecksilber-Eisencarbonylverbindung erwies. Das Hauptprodukt aber war stets wieder die Hock'sche Ver-

¹⁾ Darstellung der analogen Äthylverbindung vgl. S. 101.

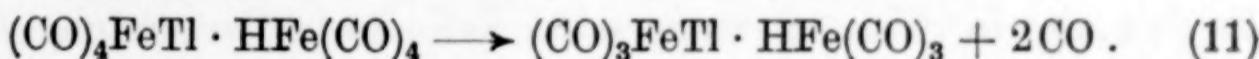
bindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$, die bis zu 80% der Theorie erhalten wurde. Die Bildung erfolgte zweifellos nach dem schon öfter erwähnten Schema:



Die Reaktion des Eisencarbonylwasserstoffs mit Dimethylthalliumhydroxyd verlief sehr merkwürdig. Beim Eintropfen der Hydridlösung erfolgte sofort lebhafte Gasentwicklung und Bildung eines dunkelbraunen dichten Niederschlages. Dieser ließ sich gut filtrieren und war unlöslich in organischen Medien wie Petroläther. Beim Anfeuchten des getrockneten Präparates entwich Ammoniak, Säuren entwickelten Kohlendioxyd, Verunreinigungen, die auf die nach HIEBER bereitete ammoniakalische $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Lösung zurückgingen. Die Analysen waren trotzdem aufschlußreich. Sie ergaben unter anderem das Atomverhältnis $\text{Tl} : \text{Fe} = 1 : 2$ und ließen folgenden Reaktionsverlauf möglich erscheinen:



Damit wäre gleichzeitig die lebhafte Gasentwicklung gedeutet. Leider fehlte es an Material, um das Gas direkt auf Methan zu prüfen. Beim Trocknen über Phosphorpentooxyd gab das Präparat dauernd etwas Kohlenoxyd ab. Dieser Vorgang scheint bei Behandlung mit Dioxan sehr begünstigt zu werden, denn die Tl- und Fe-Werte steigen derart an, daß folgende Formulierung diskutabel erscheint:



Ber.	$\text{Tl} = 42,1\%$	$\text{Fe} = 23,1\%$
Gef.	$42,6\%$	$23,4\%$

Das Dioxan muß hiernach auch die Verunreinigungen weitgehend entfernen.

Die Umsetzung der ammoniakalischen Eisencarbonylwasserstofflösung mit Triäthylbleihydroxyd erinnerte sehr an die Reaktion mit Methylquecksilberhydroxyd, die Versuche wurden indessen auf dieser Basis nicht fortgesetzt, da die Ammoniak- und Carbonatverunreinigungen so nicht zu umgehen waren. Zum Ziel führte aber die Verwendung einer mit Calciumhydroxyd bereiteten Eisencarbonylwasserstofflösung.

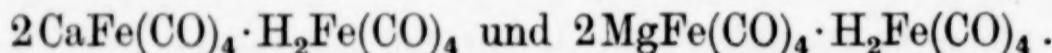
Auf Grund der Angaben von HIEBER¹⁾, daß die Bildung der Eisencarbonylwasserstofflösungen aus Eisenpentacarbonyl eine Funktion der Stärke der jeweiligen Basen sei, erschien Calciumhydroxyd geeignet, wozu für unsere Zwecke noch als besonderer Vorzug seine relativ niedrige Löslichkeit hinzukam. In der Tat entstand beim Schütteln einer Suspension von gelöschem Kalk mit Eisenpentacarbonyl in der üblichen Zeit eine Eisencarbonylwasserstofflösung, die zu unserer Überraschung wesentlich konzentrierter war, als am nach der Löslichkeit des Calciumhydroxyds erwarten konnte. Auch der Calciumgehalt der Lösung war im Vergleich zum Kalkwasser wesentlich höher. Analoge Beobachtungen wurden gemacht, als man an Stelle des gelöschten Kalkes Magnesiumhydroxyd verwendete. Hier war die relative Löslichkeitssteigerung noch viel größer.

Folgende Gegenüberstellung läßt dies erkennen:

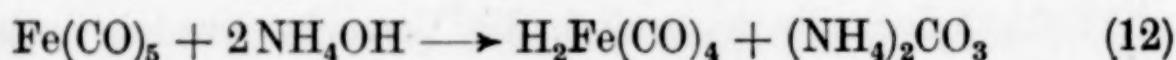
Konzentration in Mol/Liter

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe} = 1/_{5,2}$	$\text{Ca} = 1/_{7,98}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$		$\text{Ca} = 1/_{58,0}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe} = 1/_{17,15}$	$\text{Mg} = 1/_{27,7}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$		$\text{Mg} = 1/_{6930}$

In beiden Lösungen war überdies das Atomverhältnis $\text{Ca} : \text{Fe}$ bzw. $\text{Mg} : \text{Fe}$ nahezu gleich 2 : 3. Man kann daraus schließen, daß analog zusammengesetzte Calcium- bzw. Magnesiumsalze des Eisen carbonylwasserstoffes darin gelöst sind, die nach allem folgendermaßen formuliert werden können:



Es sind also in gewissem Sinne saure Salze trotz Verwendung eines Basenüberschusses, wobei gerade die starke Löslichkeitserhöhung des Calciums bzw. des Magnesiums unseres Erachtens dazu berechtigt, von Salzbildung zu sprechen und somit die Säurenatur des Eisen carbonylwasserstoffes zu betonen. Wegen der Schwerlöslichkeit des Calcium- bzw. Magnesiumcarbonates waren diese Lösungen sicher carbonatfrei in Gegensatz zu den ammoniakalischen Eisenpentacarbonyllösungen, die gemäß der Umsetzungen



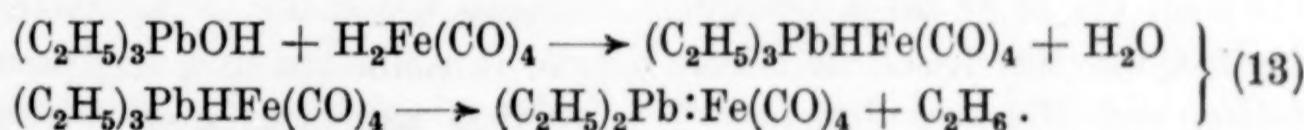
das lösliche Ammonkarbonat neben überschüssigem Ammoniak als Begleitsubstanzen enthalten mußten. Demgegenüber enthielten obige

¹⁾ W. HIEBER u. F. LEUTERT, Z. anorg. allg. Chem. 204 (1932), 151.

Lösungen nicht nur kein Karbonat, sondern auch praktisch kein Calciumhydroxyd bzw. Magnesiumhydroxyd, deren an sich geringe Löslichkeit durch die Gegenwart ihrer Eisencarbonylwasserstoffsalze noch weiterhin verringert wurde. Im übrigen sei jetzt schon bemerkt, daß der Ca- bzw. Mg-Anteil dieser Eisencarbonylwasserstofflösungen bei den Umsetzungen sich in keiner Weise bemerkbar machte.

Mit Hilfe dieser Lösungen gelang es, in Gestalt des Diäthylblei-Eisentetracarbonyls $(C_2H_5)_2Pb:Fe(CO)_4$ erstmalig eine Organometallcarbonylverbindung in gut kristallisiertem, definiertem Zustand und in brauchbarem Ausmaß reproduzierbar darzustellen. Beim Zusatz von Ca-Eisencarbonylhydridlösung zur wäßrigen Lösung von Triäthylbleihydroxyd hat man zunächst die bereits geschilderten Erscheinungen. Es gelang dann, durch vorherigen Zusatz von Petroläther bzw. Äthyläther die Reaktion so zu lenken, daß neben untergeordneten Abscheidungen stets eine tiefrote Ätherschicht erhalten wurde, deren Aufarbeitung schließlich das genannte Präparat in Form schöner roter Kristallblättchen bzw. Nadeln lieferte. Die Base mußte unbedingt im Überschuß bleiben und schnelle Verarbeitung unter Luftausschluß war notwendig. Einmal abgeschieden, war die Substanz einigermaßen beständig, wenn auch längere Berührung mit Luft und Licht sehr bald Veränderungen herbeiführte, die am Farbwechsel nach Mattbraun erkennbar waren und gleichzeitig der quantitativen Analyse zufolge merkwürdige Vorgänge anzeigen.

Die Bildung ist wahrscheinlich so zu deuten:



Es muß allerdings bemerkt werden, daß eine direkte Beobachtung des hiernach auftretenden Äthans nicht vorliegt. Wahrscheinlich haben Petroläther bzw. Äther das Äthan derart gelöst, daß eine unmittelbare Gasentwicklung ausblieb. Druckzunahme im Reaktionsgefäß war aber deutlich wahrnehmbar, doch war natürlich schwer zu entscheiden, wie weit daran die Verdampfung des Äthers usw. beteiligt war.

Es muß erwähnt werden, daß die Analysenwerte für Blei und Kohlenoxyd eher der Formel des Triäthylblei-Hydro-Eisentetracarbonyls entsprechen würden. Die Eisen-, Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte passen aber gar nicht zur Triäthylformel. Die Sicherheit gerade dieser Werte in Verbindung mit der Beobachtung, daß die

Substanz leicht Blei und Kohlenoxyd verliert, gaben daher obiger Formel den Vorzug.

Die Tatsache des Bleiverlustes, der auch die große Streuung der Bleiwerte erklärt, ergab sich sehr eindrucksvoll aus der Untersuchung eines unter Luftzutritt an Licht längere Zeit sich selbst überlassenen Präparates, das dabei die geschilderte Endfarbe angenommen hatte. Es wurde festgestellt, daß rund 50% des ursprünglich vorhandenen Bleis verschwunden waren, was natürlich nur in Form einer flüchtigen Bleiorganoverbindung erfolgen konnte.

Das Diäthylblei-Eisentetracarbonyl ist damit der erste definierte Vertreter der gesuchten Körperklasse und seine Eigenschaften berechtigen zur Fortsetzung dieser Untersuchungen. Es ist eine Substanz von organischem Gepräge, aber sehr reaktions- und wandelfähig. Das Verhalten und die Bildungsweise lassen noch manche Überraschungen auf diesem Arbeitsgebiet voraussehen, das wir uns für einige Zeit zu überlassen bitten.

Versuche

Alle Versuche wurden unter den Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt, die die Empfindlichkeit der eingesetzten Substanzen gebot. Grundsätzlich wurde unter Ausschluß des Tageslichtes¹⁾ und der Luft (unter Stickstoff) bei Verwendung von Normalschliffgeräten gearbeitet. Das Eisenpentacarbonyl wurde vor jeder Umsetzung im Vakuum (15 mm) bei 18,5° frisch destilliert. Ebenso waren die Organometalhydroxyde stets frisch bereitet. Nähere Einzelheiten sind der Dissertation von HELMUT POBLOTH, Leipzig 1941 zu entnehmen.

I. Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Phenylquecksilberchlorid

Als Reaktionsgefäß diente hier und bei den folgenden Versuchen ein 250 cm³ Schliffkolben mit aufgepaßtem Kühler: dieser trug einen t-Schliffaufsatz, dessen senkrechter Teil mit einem Tropftrichter, dessen Seitenteil mit einem kleinen Absorptionsgefäß verschlossen war.

1 g Phenylquecksilberchlorid, hergestellt nach A. N. NESMEJANOW²⁾, wurde in 150 cm³ thiophenfreiem Benzol unter Schütteln gelöst. In die vorher mehrmals ausgepumpte und mit reinem Stickstoff gefüllte Apparatur wurde die benzolische Lösung durch den aufgesetzten Tropftrichter eingefüllt. Ebenso wurden 10 cm³ frisch destilliertes Eisenpentacarbonyl zugegeben. Durch die gesamte Apparatur

¹⁾ H. REIHLEN, Liebigs Ann. Chem. 472 (1929), 268.

²⁾ A. N. NESMEJANOW, Ber. dtsch. chem. Ges. 62 (1929), 1013.

wurde ein mäßiger Stickstoffstrom geführt, der durch die in dem mit Anilinwasser gefüllten Absorptionsgefäß auftretenden Blasen kontrolliert wurde. Bei Zimmertemperatur war auch nach langem Stehen keine Einwirkung zu bemerken. Beim Erhitzen zum ruhigen Sieden trübte sich die vorher goldgelbe, klare Lösung allmählich unter Abscheidung eines feinen, gelben Niederschlages, der nach 3 Stunden nicht mehr zunahm. Nach dem Erkalten war in dem Absorptionsgefäß keine Trübung durch Diphenylharnstoff zu bemerken. Da eine Probe der Lösung und des Niederschlages sich als wenig luftempfindlich erwies, wurde das gesamte Reaktionsprodukt schnell auf einer feinen Glasfritte abgesaugt. Das feste Produkt wurde dreimal mit Benzol und dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es resultierte ein gelbes, feines Pulver, das sich in keinem organischen Lösungsmittel löste und hydrophob war. Während verdünnte Säuren nicht einwirken, löst konz. Salpetersäure unter kräftiger Kohlendioxydentwicklung. In dieser Lösung lassen sich Quecksilber und Eisen nachweisen. Die Substanz zersetzt sich bei 145—150°. Eine Aufschämmung in jodhaltigem Schwefelkohlenstoff entfärbt diesen unter Abscheidung von Quecksilberjodid, und auf Zusatz von Pyridin tritt Grünfärbung ein, die unter Gasentwicklung langsam in Braun übergeht. Die Substanz war somit identisch mit dem von HOCK und STUHLMANN¹⁾ auf anderem Wege dargestellten $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$.

Das Filtrat, das erst nach längerem Stehen durch braune Zersetzungprodukte des Eisenpentacarbonyls getrübt wurde, hinterließ nach dem Abdunsten des Benzols weiße blättrige Krusten und rostähnliche Produkte, die deutlich nach Benzophenon rochen. Behandlung mit Methylalkohol ergab weiße Blättchen, die getrocknet durch Schmelzen bei 125° als Diphenylquecksilber erwiesen wurden. Der Rückstand enthielt u. a. noch nicht umgesetztes Phenylquecksilberchlorid. Benzoylchlorid und Quecksilberchlorid konnten nicht nachgewiesen werden.

II. Einwirkung von Eisenpentacarbonyl auf Metallalkyle

a) Reaktion mit Diphenylquecksilber

Unter Stickstoff wurden 2 g Diphenylquecksilber, hergestellt nach P. PFEIFFER²⁾, in 50 cm³ thiophenfreiem Benzol gelöst und darauf mit 10 cm³ Eisenpentacarbonyl zur Reaktion gebracht. Bei Zimmertemperatur ist keine Einwirkung zu bemerken. Bei gelindem Sieden tritt nach ungefähr 1 Stunde Trübung der vorher hellgelben, klaren Lösung ein. Allmählich fällt ein feiner zitronengelber Niederschlag aus und die Lösung färbt sich dunkler. Nach 4 Stunden war keine weitere Umsetzung zu bemerken. Das ausgefallene Produkt wurde auf einer Fritte abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator bis zur Konstanz getrocknet. 1,22 g HOCK'scher Verbindung wurden erhalten, 57% der Theorie.

Eine Probe des Filtrats zeigte, auf dem Uhrglas abgedunstet, kräftigen Geruch nach Benzophenon.

Zum Nachweis wurde das Filtrat mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberbromid 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt, um alles noch in Lösung befind-

¹⁾ H. HOCK u. H. STUHLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 62 (1929), 431.

²⁾ P. PFEIFFER u. P. TRUSKIER, Ber. dtsch. chem. Ges. 37 (1904), 1126.

liche Diphenylquecksilber in das schwerlösliche Phenylquecksilberbromid überzuführen. Von dem ausgefallenen Bromid wurde abfiltriert, das Benzol weitgehend abgedunstet und der zähe dunkelbraune Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. Es wurde so viel Natriumbromid zugegeben, daß sicher alles überschüssige Quecksilberbromid in $\text{Na}_2[\text{HgBr}_4]$ verwandelt wurde. Das so behandelte Produkt wurde einer Wasserdampfdestillation unterzogen, und das Destillat, das einige ölige Tropfen enthielt, mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der geringe ölige Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen, mit einer wäßrigen alkoholischen Semicarbacidlösung¹⁾ versetzt, zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen solange mit Wasser verdünnt, bis das Semicarbazon anfing auszufallen. Unter Eiskühlung wurden die Kristalle auf einer kleinen Filterplatte abgesaugt, mit eiskaltem Äther gewaschen und im Vakuum-exsikkator getrocknet. Der Schmelzpunkt entsprach dem des Semicarbazons des Benzophenons (169°). Eine zweite Probe wurde mit einer alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt²⁾. Das isolierte 2,4-Dinitrophenylhydrazon hatte den angegebenen Schmelzpunkt von 229°.

b) Reaktion mit p-Mercuri-bis-dimethylanilin

2,25 g p-Mercuri-bis-dimethylanilin, hergestellt nach MICHAELIS und SCHENCK³⁾, wurden in 100 cm³ Benzol mit 10 cm³ Eisenpentacarbonyl unter Stickstoff bei 78° einen Tag lang zur Reaktion gebracht. Es entsteht wie bei den vorhergehenden Umsetzungen zuerst eine gelbliche Trübung, die sich langsam als feiner brauner Niederschlag absetzte. Die Lösung wurde schnell dunkel und hatte zuletzt eine dunkelviolette Farbe. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Benzol und Äther gewaschen. Es zeigte sich, daß an der olivgrünen Substanz ein in Alkohol mit violetter Farbe löslicher Farbstoff haftete. Deshalb wurde die Substanz am Rückfluß mit Alkohol ausgekocht und nach dem Abfiltrieren so lange ausgewaschen, bis das alkoholische Filtrat praktisch farblos war. Ausbeute: 1 g HOCK'sche Verbindung = 55% der Theorie.

Das Filtrat roch nach dem Abdunsten des Benzols nach Dimethylanilin. Der Alkoholauszug des Rückstandes wurde mit alkoholischer Quecksilberbromidlösung am Rückflußkühler eine Stunde gekocht, das ausgefallene Dimethylanilinquecksilberbromid abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Nachdem der Rückstand mit wenig Benzol aufgenommen war, wurde die klare gelbliche benzolische Lösung mit 3%igem Natriumamalgam in der Wärme bei Gegenwart von Eisessig reduziert. Sofort trat die für dieses Lösungsmittel typische hellblaue Farbe der Carbinolbase auf^{4), 5)}.

Die alkoholische Farbstofflösung ließ, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, blauviolette Blättchen zurück, die unlöslich in kaltem Wasser, gut

¹⁾ W. BORSCHE u. C. MERKWITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904), 3180.

²⁾ A. PURGOTTI, Gazz. chim. ital. **24** I. (1894), 570.

³⁾ A. SCHENK u. A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **21** (1888), 1501; Liebigs Ann. Chem. **260** (1890), 6.

⁴⁾ W. MICHLER u. CH. DUPERTUIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **9** (1876), 1900.

⁵⁾ M. NATHANSON u. P. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **22** (1889), 1879.

löslich in heißem Alkohol waren. Schmelzpunkt: 172° ¹⁾. Bei der Oxydation mit Bleidioxyd in salzsaurer Lösung entsteht Kristallviolett. Es handelt sich also um die Leukobase des Kristallviolett.

c) Reaktion mit Diäthylquecksilber

Unter Stickstoff wurde $1 \text{ cm}^3 = 2,5 \text{ g}$ Diäthylquecksilber (nach Angaben von E. FRANKLAND und B. F. DUPPA²⁾ präpariert), mit 5 cm^3 Eisenpentacarbonyl in Äther zur Reaktion gebracht. Erst beim Sieden begann die Umsetzung, die nach 4 Tagen beendet war. Der feine gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,5 g an HOCK'scher Verbindung = 42% der Theorie.

Da die Reaktion überhaupt erst bei höherer Temperatur merklich einsetzte, wurde versucht, das höher siedende Dioxan als Lösungsmittel zu verwenden. Auffallenderweise reagiert Dioxan aber schon allein mit Eisenpentacarbonyl. Es erfolgt Gasentwicklung unter gleichzeitiger Ausscheidung eines braunen flockigen Niederschlages.

d) Reaktion mit Triphenylwismut

Die Reaktion wurde in einem birnenförmigen 250 cm^3 -Normalschliffkolben durchgeführt, der durch einen Hahn mit der Stickstoffleitung verbunden war, außerdem konnte ein Kühler angeschlossen und an dessen Stelle nach Beendigung der Reaktion eine Fritte aufgesetzt werden. So konnte sowohl die Umsetzung als auch die Filtration unter Luftausschluß durchgeführt werden.

Eine Lösung von 2 g Triphenylwismut, hergestellt nach HILPERT und GRÜTTNER³⁾, in 200 cm^3 trockenem Äther, wurde frisch filtriert mit 10 cm^3 Eisenpentacarbonyl versetzt. Bei Zimmertemperatur ist keinerlei Reaktion zu bemerken, dagegen erfolgt beim Erwärmen auf etwa 40° bald eine Trübung und intensive Dunkelfärbung. Erst nach ungefähr 8 Tagen findet keine weitere Veränderung statt. Nunmehr wurde nach dem Erkalten bei laufendem Stickstoff der Kühler mit der Fritte vertauscht und das gesamte Reaktionsprodukt auf die Fritte gebracht, die durch Schliff mit einem Saugkolben verbunden war. Durch sehr vorsichtiges Saugen wurde der feine Niederschlag von der Reaktionslösung abgetrennt. Mit frischem Äther wurde solange ausgewaschen, bis der Äther klar und farblos durchlief. Es konnte aber nicht vermieden werden, daß ein gewisser Teil der festen Substanz durch das Filter ging. Im Stickstoffstrom getrocknet hinterblieben 0,25 g als Ausbeute. Das Filtrat roch nach dem Verdunsten deutlich nach Benzophenon.

Die Substanz stellt ein braunes Pulver dar, das an der Luft langsam dunkler wird und plötzlich unter Bildung eines weißen Rauches verglimmt; sie ist unlöslich in Äther und Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol. Mit Sauerstoffsäuren geht sie unter Freiwerden von Gas (u. a. Kohlendioxyd) und unter Abscheidung von Diphenyl in Lösung.

¹⁾ E. BAMBERGER u. L. RUDOLF, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908), 3311; H. WICHELHAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **16** (1883), 2005.

²⁾ E. FRANKLAND u. B. F. DUPPA, Liebigs Ann. Chem. **130** (1864), 105.

³⁾ S. HILPERT u. G. GRÜTTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913), 1685.

Das Verhältnis Eisen zu Wismut wurde bestimmt:

0,2220 g Substanz lieferten
0,0818 g BiOCl
und verbr. 2,00 cm³ n/10-Na₂S₂O₃
Fe: Bi = 0,0901: 0,1760 ~ 1: 2.

Für (C₆H₅)₃Bi · Fe(CO₄) · Bi(C₆H₅)₃ Ber. Bi 39,8 Fe 5,33
Gef. „ 36,9 „ 5,04

III. Einwirkung von Eisenpentacarbonyl auf metallorganische Basen

a) Reaktion mit Phenylquecksilberhydroxyd

7,8 g Phenylquecksilberchlorid¹⁾ wurden mit aus 10 g Silbernitrat gewonnenem Silberoxyd am Rückfluß in 100 cm³ Methylalkohol 1 Stunde lang gekocht. Unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft wurde abfiltriert und die Lösung, die intensiv Lackmus bläute, alsbald verwendet.

150 cm³ gesättigte Basenlösung (vom Bodenkörper wurde abfiltriert) wurden mit 25 cm³ Eisenpentacarbonyl in Methylalkohol 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach anfänglicher Trübung setzte sich allmählich ein feiner gelber Niederschlag ab und beim Abkühlen bildeten sich an den Gefäßwandungen gut ausgeprägte Nadeln. Es wurde daher heiß filtriert, mehrmals mit heißem Methylalkohol gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute 1 g Eisentetracarbonylquecksilber, 25% der Theorie. Die im erkalteten Filtrat ausgefallenen Nadeln wurden abgesaugt und aus reinem Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt (125°) und Mischschmelzpunkt ergaben Diphenylquecksilber.

b) Reaktion mit Diphenylthalliumhydroxyd

Zur Darstellung der Basenlösung wurden 2 g Diphenylthalliumbromid in Methylalkohol mit aus 2 g Silbernitrat gewonnenem Silberoxyd am Rückfluß 3 Stunden gekocht²⁾. Mit 1/10 n-Salzsäure gegen Methylorange titriert ergab sich eine Konzentration von $c = n/26$.

200 cm³ Basenlösung = 3 g Base wurden mit 1,2 cm³ = 1,75 g Eisenpentacarbonyl unter Stickstoff bei Zimmertemperatur umgesetzt. Es tritt sofort Farbvertiefung der Lösung ein, die immer weiter fortschreitet. Nach 24 Stunden ist die Lösung tief dunkelrot, außerdem hat sich ein dunkelbrauner, feiner, schlammiger Niederschlag abgesetzt. Dieser wurde unter Stickstoff durch die Fritte, die eine mit Hilfe eines Klemmringes befestigte Scheibe aus dichtem Filtrierpapier trug, abgesaugt. Die nach dem Auswaschen blutrote und schmierige Substanz nimmt beim Trocknen über Phosphorpentooxyd im Vakuum Eisenoxydfarbe an. Sie verbrennt mit leuchtender Flamme und geht mit verdünnter Salzsäure unter Gasentwicklung (u. a. CO₂) und Thallochloridabscheidung in Lösung. Bei Oxydation mit Bromwasser tritt ein deutlicher Geruch nach Brombenzol auf.

Beim Behandeln der Substanz mit Wasser bemerkt man, daß das Wasser bald stark alkalisch reagiert und in der von dem Ungelösten abfiltrierten Lösung läßt sich Thallium als Thallojodid nachweisen. Diese Einwirkung des Wassers

¹⁾ S. HILPERT u. G. GRÜTTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 48 (1913), 1656.

²⁾ H. MEININGER, Dissertation Leipzig (1924).

läßt sich durch Zusatz von Ammonnitrat ganz erheblich verstärken. Bei erschöpfer-
der Behandlung blieb schließlich ein rostähnliches Produkt übrig, das kein Thallium
mehr enthält.

Die quantitative Analyse ergab wechselnde Verhältnisse von Eisen und
Thallium.

c) Reaktion mit Triphenylbleihydroxyd

2 g Triphenylbleibromid, dargestellt nach E. KRAUSE und O. SCHLÖTTIG¹⁾ wurden mit Silberoxyd (aus 5 g Silbernitrat) 3 Stunden am Rückfluß in 100 cm³ Methanol erhitzt. Das unter Kohlendioxydausschluß gewonnene Filtrat war milchig. Es gelang durch Schütteln mit festem Natriumchlorid und erneutes Filtrieren eine klare Lösung zu erhalten.

Beim Mischen mit 5 cm³ Eisenpentacarbonyl wurde die Lösung erst beim Erwärmen dunkel, zugleich setzte sich ein dunkles Produkt allmählich ab. Die Umsetzung dauerte einen Tag. Nach dem Abfiltrieren wurde die anfallende Substanz sorgfältig mit Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Abdunsten weiße Nadeln aus; sie wurden aus Petroläther umkristallisiert und schmolzen bei 224°. Mischschmelzpunkt mit Tetraphenylblei ergab keine Depression. Ausbeute 0,5 g. Die trocken dunkelgraue Substanz ist völlig unlöslich in organischen Lösungsmitteln, geht aber mit verdünnter Salpetersäure unter Kohlendioxydentwicklung glatt in Lösung; sie enthält Eisen und Blei. Im Filtrat konnte noch mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin Benzophenon nachgewiesen werden.

Quantitative Analysen ergaben wechselnde Verhältnisse von Blei und Eisen je nach Behandlung des Niederschlages.

1. Substanz mit Alkohol nachgewaschen:

0,1375 g Substanz lieferten
0,0891 g PbSO₄ Pb = 44,13%
0,0247 g Fe₂O₃ Fe = 12,55%
Atomverhältnis: Pb: Fe = 1: 1,05²⁾.

2. Substanz mit Äther am Rückfluß behandelt:

0,3328 g Substanz lieferten
0,1805 g PbSO₄ Pb = 37,00%
0,1322 g Fe₂O₃ Fe = 27,13%
Atomverhältnis: Pb: Fe = 1: 2,73.

IV. Einwirkung von Eisencarbonylwasserstofflösung auf metallorganische Basen

Die Vorversuche wurden in einem Zweischenkelgefäß nach E. NEBE³⁾ derart, durchgeführt, daß unter Stickstoff in den einen Schenkel Basen-, in den anderen Hydridlösung gefüllt wurde⁴⁾. Durch Schwenken konnte dann je nachdem die eine Flüssigkeit zur anderen und umgekehrt gegeben werden.

¹⁾ E. KRAUSE u. O. SCHLÖTTIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925), 429.

²⁾ Mutmaßliche Zusammensetzung vgl. S. 96.

³⁾ E. NEBE, Dissertation Leipzig 1939, S. 46.

⁴⁾ Hydridlösung bedeutet hier und fernerhin Eisencarbonylwasserstofflösung.

Es wurde so vorgegangen, daß stets die Base im Überschuß blieb. Sobald nach Hinzufügen von Hydridlösung die Lösung sich rot färbte, also Hydridüberschuß vorhanden war, konnte durch Zugabe von etwas Basenlösung wieder Entfärbung der Lösung erzielt werden. Dieser Vorgang ließ sich beliebig oft wiederholen, war also reversibel.

Zur Darstellung der ammoniakalischen Eisencarbonylhydridlösung nach W. HIEBER¹⁾ wurden in ein großes Schlenkgefäß von 500 cm³ Inhalt mit angeschmolzener Bürette unter Stickstoff 400 cm³ konz. Ammoniak (25%ig) und 14 cm³ Eisenpentacarbonyl eingefüllt, das Gefäß fest verschlossen und dann 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Es bildete sich eine klare gelbbraune Lösung, die sehr sauerstoffempfindlich war und vor direktem Tageslicht geschützt aufbewahrt wurde. Ein Teil Carbonyl blieb immer ungelöst. Die Lösung hat sich über ein Jahr ohne Veränderung gehalten. Erst nach ungefähr $\frac{3}{4}$ Jahren waren wenige der von HIEBER¹⁾ beschriebenen braunen Kristalle von $[\text{FeH}(\text{CO})_4]_2[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]$ festzustellen. Bei den Umsetzungen wurde das Reaktionsgefäß mittels Schliff unter laufendem Stickstoff an die Bürette angeschlossen.

Das Reaktionsgefäß entsprach in der Hauptsache dem HIEBER'schen Gerät.

1. Reaktion mit Methylquecksilberhydroxyd

Nach MEININGER²⁾ wurden 5 g Methylquecksilberjodid, hergestellt nach GANERKE und HILL³⁾, in wenig Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde mit einer Aufschämmung von Silberoxyd (aus 5 g Silbernitrat) in 100 cm³ Wasser über Nacht geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wurde im Scheidetrichter die wäßrige Lösung von der Chloroformschicht getrennt und mit n/10-Salzsäure titriert. Konzentration der Basenlösung $c = n/9,2$. Hiervon wurden jeweils 50 cm³ zur Reaktion gebracht.

Beim Zutropfen der Hydridlösung tritt zuerst die erwähnte milchige Trübung auf, die sich bald in einen schokoladenbraunen Niederschlag verwandelt. Die überstehende wäßrige Lösung bleibt praktisch farblos. Aus der abfiltrierten festen Substanz läßt sich mit Petroläther ein mit roter Farbe in Lösung gehendes Produkt ausziehen. Der Rest erwies sich nach dem Waschen mit Alkohol und Äther als HOCK'sche Verbindung. Ausbeute 0,75 g = 81,5% der Theorie. Die rote Petrolätherlösung hinterließ unter Stickstoff abgedunstet meist ein dunkelbraunrotes Öl. Es gelang jedoch einmal, sehr gut ausgebildete Kristalle zu erzielen. Dies waren leuchtend rote Blättchen, die an Luft und Licht sich langsam zersetzen, dabei ihren leuchtenden Glanz verlieren und eine stumpfe braune Farbe annehmen. Die Substanz löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Äther, Alkohol und Aceton, nicht aber in Wasser. Von Säuren wurde sie nur in der Hitze angegriffen, von Wasserstoffsuperoxyd unter Aufbrausen zersetzt. Die in der Sparflamme leuchtend abbrennende Substanz verpuffte beim Erhitzen im Glührohr und ergab dabei einen Hg-Spiegel. Beim Lösen mit verdünnter Salpetersäure und wenig H₂O₂ konnte Quecksilber und Eisen, dagegen kein Kohlendioxyd und kein Ammoniak nachgewiesen werden. Die unter Stickstoff als Transportgas beim Erhitzen entstehenden Zersetzungsgase wurden auf Kohlenoxyd und Kohlen-

¹⁾ W. HIEBER u. E. FACK, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1936), 95.

²⁾ H. MEININGER, Dissertation Leipzig (1924).

³⁾ C. G. GANERKE u. L. HILL, J. Amer. chem. Soc. 47 (1925), 3009.

dioxyd mit Palladochlorid- bzw. Barytwasserlösung geprüft. Es erfolgt eine deutliche Palladiumreduktion, aber kein Ausfall von Bariumcarbonat.

Demnach handelt es sich hier um eine Substanz, die Organogruppen, Kohlenoxyd, Quecksilber und Eisen enthält. Ein Organometalcarbonyl! Da wenig Substanz vorlag und bei den weiteren Versuchen immer nur ein rotes Öl erzielt wurde, konnte bisher keine quantitative Analyse durchgeführt werden.

2. Reaktion mit Dimethylthalliumhydroxyd

50 cm³ Basenlösung, nach H. MEININGER¹⁾ präpariert, wurden mit 20 cm³ Hydridlösung, die tropfenweise zugesetzt wurde, umgesetzt. Die Base blieb im Überschuß. Der endgültige Niederschlag ist dunkelbraun. Bei jeder Zugabe von Hydrid setzt eine starke Gasentwicklung ein, doch die Lösung klärt sich stets schnell. Beim Abfiltrieren läuft das Filtrat goldgelb, aber klar ab. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Substanz mit Petroläther behandelt. Der Petroläther bleibt klar und es geht keine Substanz in Lösung. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum auf der Fritte über Phosphorpentoxid getrocknet. Dabei gibt die Substanz dauernd Kohlenoxyd ab. Das trockene Produkt entwickelt beim Befeuchten mit Wasser Ammoniak. Auf Zusatz von Säure erfolgt Kohlendioxyd-entwicklung.

Da die Substanz nicht einheitlich war und sich, wie gesagt, dauernd veränderte, wurde nur das Verhältnis Thallium zu Eisen bestimmt. Zur Analyse wurde die Substanz mit wenig Perhydrol in Lösung gebracht, darauf mit schwefliger Säure versetzt und der Überschuß verkocht. Das Thallium wurde mit Kaliumbromid bei 90° als Thallobromid gefällt und nach dem Trocknen bei 130° zur Wägung gebracht. Im Filtrat wurde das Eisen als Hydroxyd gefällt, mit Salzsäure wieder gelöst und jodometrisch bestimmt.

a) Substanz mit Dioxan erschöpfend gewaschen.

Einwaage: 0,1566 g

verbraucht: 6,55 cm³ n/10-Na₂S₂O₃ = 23,40% Fe

gefunden: 0,0930 g TlBr = 42,65% Tl

Atomverhältnis: Tl: Fe

0,2085: 0,4190 = 1: 2,01.

b) Substanz nur mit Wasser gewaschen.

Einwaage: 0,2794 g

verbraucht: 8,50 cm³ n/10-Na₂S₂O₃ = 17,12% Fe

gefunden: 0,1335 g TlBr = 34,30% Tl

Atomverhältnis: Tl: Fe

0,1678: 0,3070 = 1: 1,83.

3. Herstellung von Calcium- und Magnesium-Eisencarbonylhydrid-Lösungen

a) 20 g Calciumoxyd p. a. (= 1/3 Mol) werden langsam mit ausgekochtem und unter Stickstoff erkaltetem Wasser verrieben, nach Beendigung der Hydratation in ein großes Gefäß (1000 cm³) mit Schliff gespült und schließlich auf 500 cm³ Wasser aufgefüllt. Das Gefäß wird dann so lange ausgepumpt, bis keine Luft-

¹⁾ H. MEININGER, Dissertation Leipzig (1924).

blasen mehr aus der Aufschlammung aufsteigen. Darauf werden unter Stickstoff 15 cm^3 ($22 \text{ g} = 1/_{9}$ Mol) frisch destilliertes Eisenpentacarbonyl zugegeben und das Gefäß auf einer Schüttelmaschine 48 Stunden lang geschüttelt. Nach dem Absitzen des Calciumhydroxyds bzw. Calciumcarbonats, was ungefähr einen Tag dauert, ist die überstehende gelbbraune Lösung klar. Zur bequemen Entnahme beliebiger Mengen Hydridlösung wurde ein Schliffheber mit Bürette aufgesetzt und die Lösung mit Stickstoff in die Bürette gedrückt. Da die Bürette an ihrem Ausfluß mit Normalschliff versehen war, konnte das ebenso ausgestattete Reaktionsgefäß ohne weiteres angeschlossen werden.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Eisen und Calcium wurde ein kleines Schlenkgefäß an die Bürette angeschlossen, in dem sich wenig Petroläther befand, um ein Entweichen des leichtflüchtigen Eisencarbonylwasserstoffs (leicht kenntlich an dem intensiven widerlichen Geruch) zu vermeiden und um die abgemessene Hydridlösung vor Luftsauerstoff zu schützen. Aus der Bürette wurden genau 10 cm^3 abgelassen und diese Menge dann quantitativ in einen ERLENMEYER-Kolben gespült, der 100 cm^3 schwach ammoniakalisches Wasser und 5 cm^3 30% iges Wasserstoffsuperoxyd enthielt. Nach der lebhaften Zersetzung, befördert durch Umschwenken, wurde aufgekocht, bis das Eisenoxyhydrat sich absetzte und keine Sauerstoffentwicklung mehr zu bemerken war. Darauf wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und die Lösung im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen. Das Eisen wurde sodann als basisches Eisenacetat gefällt, abfiltriert, in Salzsäure aufgelöst und jodometrisch bestimmt. Im Filtrat wurde das Calcium titriert.

Es wurden verbraucht von $10,00 \text{ cm}^3$ Lösung:

$$19,50 \text{ cm}^3 0,1 \text{ n-} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,1090 \text{ g Fe}$$

und $2,55 \text{ cm}^3 0,1 \text{ n-} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,0505 \text{ g Ca.}$

Die Lösung ist also an $\text{Fe} = 1/_{5,2}$ molar, an $\text{Ca} = 1/_{7,98}$ molar. Das entspricht $7,07 \text{ g CaO/l}$. Es ist also 7,25 mal mehr Calciumoxyd in Lösung, als der normalen Löslichkeit entspricht. Verhältnis von Fe zu Ca: $0,1953 : 0,1258 = 1,55 : 1 \sim 3 : 2$.

b) 4 g Magnesiumoxyd p. a. werden mit ausgekochtem und unter Stickstoff erkaltetem Wasser verrieben, zwecks Entgasung zum Sieden erhitzt und mit 250 cm^3 Wasser in ein Schlenkgefäß gebracht. Nach Entfernung der gelösten Luft durch Auspumpen wird unter Stickstoff frisch destillierte Eisenpentacarbonyl (6 cm^3) hinzugefügt und darauf das Gefäß sicher verschlossen 48 Stunden geschüttelt. Nach dem Absitzen erhält man wiederum eine klare, hellbraune Lösung.

Zur Analyse wurde in 25 cm^3 -Maßkölbchen abgefüllt, die zum Schutz der Lösung vorher mit wenig Petroläther beschickt waren. Ebenso wie bei der mit Calciumoxyd bereiteten Lösung wurde auch hier der Aufschluß mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd bewirkt. Fe und Mg wurden nach BERG¹⁾ mit 8-Oxychinolin getrennt und bromometrisch bestimmt.

Hierzu wurde die salzaure Endlösung auf 500 cm^3 aufgefüllt, zur Titration je 20 cm^3 abpipettiert und das unverbrauchte Brom nach Zugabe von Jodkali mit $0,1 \text{ n-} \text{Thiosulfatlösung}$ bestimmt.

Es wurden verbraucht:

$$7,00 \text{ cm}^3 0,1 \text{ n-} \text{KBrO}_3 + \text{KBr-Lösung} = 3,258 \text{ mg Fe entsprechend}$$

$$81,4 \text{ mg Fe in } 25 \text{ cm}^3 \text{ Hydridlösung } C_{\text{Fe}} = 1/_{17,18} \text{ molar}$$

¹⁾ R. BERG, Z. anorg. allg. Chem. **176** (1927), 191.

und $2,88 \text{ cm}^3$ 0,1 n-KBrO₃ + KBr-Lösung = 0,876 mg Mg entsprechend 21,84 mg Mg in 25 cm^3 Hydridlösung $C_{\text{Mg}} = \frac{1}{27,7}$ molar.

Das entspricht 2,11 g Mg(OH)₂ im Liter Hydridlösung. Das ist aber rund 250 mal mehr, als der normalen Löslichkeit entspricht.

Verhältnis Fe zu Mg: 0,0583 : 0,0361 = 1,61 : 1 ~ 3 : 2.

4. Reaktion mit Triäthylbleihydroxyd

Das Ausgangsmaterial für Triäthylbleihydroxyd war das nach GRÜTTNER und KRAUSE¹⁾ dargestellte Triäthylbleibromid. Es schmolz bei 106°; weiteres Umkristallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. 5 g davon wurden mit etwas alkoholfeuchtem Silberoxyd (aus 10 g AgNO₃) in 100 cm³ dest. Wasser über Nacht geschüttelt. Die Titration der unter Kohlensäureausschluß filtrierten Basenlösung ergab $c = \text{m}/6$.

60 cm³ der Basenlösung wurden unter Stickstoff mit etwa 30 cm³ peroxydfreiem Äther überschichtet und darauf tropfenweise unter kräftigem Umschütteln mit 20 cm³ Ca-Eisencarbonylhydridlösung versetzt. Die Ätherschicht färbt sich sofort tiefbraun, doch geht die Farbe beim Durchschütteln schnell in ein warmes Dunkelrot über, solange die Base im Überschuß bleibt. In der farblosen wäßrigen Schicht entsteht nur bei raschem Eintropfen vorübergehend eine gelbe Emulsion, die jedoch schnell verschwindet und nur bei Hydridüberschuß in eine braunschwarze Lösung übergeht. Zugabe von wenig Basenlösung stellt aber rasch den vorherigen und anzustrebenden Zustand dar. Im Laufe der Umsetzung sammelt sich in der Grenzzone Äther-Wasser eine feste, flockige, dunkelbraune Abscheidung. Nach Beendigung der Reaktion wird die Ätherlösung unter Stickstoff durch eine Fritte abgezogen; die Restlösung wird alsdann mehrmals mit erneuten Ätherportionen durchgeschüttelt, die in gleicher Weise abgetrennt werden.

Die vereinigten Ätherextrakte werden unter Stickstoff mit Natriumsulfat getrocknet, das zur Entfernung adsorbiertener Luft in Äther suspendiert eingetragen wurde. Hierauf wurde der Äther im Stickstoffstrom durch gelindes Erwärmen abgetrieben. Dabei hinterblieb ein roter Kristallbrei bzw. ein dunkelrotes Öl, das alsbald in möglichst wenig Petroläther aufgenommen und darin durch Eiskochsalzkühlung zum Kristallisieren gebracht wurde.

Die Kristalle, entweder Blättchen oder Nadeln, wurden schnell auf einem Glasfilter abgesaugt und mit eiskaltem Petroläther gewaschen. Im Vakuum über Paraffin getrocknet etwa 1,2 g, das sind auf die eingesetzte Base bezogen rund 25% der Theorie.

Beim Filtrieren der wäßrigen Schicht bleibt die erwähnte dunkelbraune amorphe Abscheidung auf dem Filter. Das Waschwasser ist ebenso farblos wie das Filtrat selbst und erst beim Nachwaschen mit Aceton und Äther geht noch eine braune Substanz in Lösung. Der Endrückstand dagegen ist ein dunkelgraues Pulver, das unverbrennlich und in Säuren unter CO₂-Entwicklung löslich ist. Kohlenoxyd ist bei der Zersetzung nicht nachzuweisen, trotz Anwesenheit von Eisen sowie Blei.

Die roten Kristalle brennen in der Sparflamme leuchtend ab. Bei 110° werden sie langsam dunkler, bis schließlich bei 138° Zersetzung unter Abgabe eines gelben Rauches erfolgt. Gleichzeitig scheiden sich gelbe Öltröpfchen (unreines

¹⁾ E. KRAUSE u. G. GRÜTTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916), 1426.

Bleitetraäthyl?) an den kalten Teilen des Schmelzpunkttröhrchens ab. In Alkohol, Aceton, Äther und Hexan erfolgt rasche Lösung mit in der Verdünnung rot-gelber Farbe, Wasser benetzt und löst nicht. Konz. Salpetersäure zersetzt beim Erhitzen, wobei die Kristalle glatt in Lösung gehen; in der Lösung lassen sich Eisen und Blei nachweisen.

Unter Stickstoff im Verbrennungsrohr vorsichtig erhitzt, verpufft die Substanz. Das abziehende Gas besteht nur aus Kohlenoxyd und enthält keine Spur von Kohlendioxyd. Die Substanz riecht ähnlich wie Bleitetraäthyl.

Zur quantitativen Analyse auf Blei und Eisen wurde eine abgewogene Menge frisch bereiteter Substanz in wenig Aceton gelöst und dann langsam tropfenweise mit Perhydrol zersetzt. Die Reaktion war ziemlich heftig und mußte vorsichtig durchgeführt werden. Nachdem die Zersetzung abgeklungen war, wurden mit verdünnter Salpetersäure die festen Ausscheidungen in Lösung gebracht und auf dem Wasserbad das Aceton verdampft. In die gelbe klare Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, das ausgefallene Bleisulfid abfiltriert, ausgewaschen, mit konz. Salpetersäure auf dem Filter gelöst und mit konz. Schwefelsäure zum Sulfat abgeraucht. Im Filtrat wurde das Eisen mit Ammoniak gefällt und als Oxyd bestimmt.

0,5193, 0,4072, 0,1022, 0,2112 g Substanz ergaben
0,3390, 0,2401, 0,0666, 0,1438 g PbSO_4 und
0,0954, 0,0759, 0,0202, 0,0408 g Fe_2O_3 .

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mikroanalytisch nach PREGL bestimmt. Dabei war es notwendig, die Proben mit fein gepulvertem Kupferoxyd reichlich zu verdünnen, denn die Substanz neigt dazu, beim Verbrennen plötzlich explosionsartig zu verpuffen.

5,071, 3,001, 4,011 mg Substanz: 3,853, 4,197, 2,466, 3,310 mg CO_2 und
0,945, 0,999, 0,692, 0,852 mg H_2O .

Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds wurde eine eingewogene Menge unter Kohlendioxyd (luftfrei nach PREGL!) mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod, das in wenig Pyridin gelöst war, behandelt^{1), 2), 3)}. Das entweichende Kohlenoxyd wurde im Eudiometer über 50%iger Kalilauge aufgefangen und volumetrisch bestimmt. Es wurde außerdem noch in eine HEMPEL'sche Absorptionspipette übergeführt und mit ammoniakalischer Kupfer(I)-chloridlösung geschüttelt. Das im Eudiometer abgelesene Gasvolumen war praktisch restlos absorbiert worden.

1. 0,1034 g Substanz zersetzt mit 0,3 g Jod in 20 cm³ Pyridin:

Barometerstand (korr.) = 744 mm Hg $t = 19^\circ$
Volumen CO = 22,62 cm³ abgelesen.

2. 0,0512 g Substanz zersetzt mit 0,15 g Jod in 10 cm³ Pyridin:

Barometerstand (korr.) = 751 mm Hg $t = 19^\circ$
Volumen CO = 11,10 cm³ abgelesen.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb} : \text{Fe}(\text{CO})_4$.

¹⁾ W. HIEBER, F. SONNEKALB u. E. BECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 979.

²⁾ W. HIEBER u. G. BADER, Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930), 199.

³⁾ W. HIEBER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 393.

Ber.:	Pb	Fe	C ¹⁾	H ¹⁾	CO
	47,9 ^{0/0}	12,9 ^{0/0}	22,2 ^{0/0}	2,3 ^{0/0}	25,9 ^{0/0}
Gef.:	1. 44,6 ^{0/0}	12,8 ^{0/0}	22,55 ^{0/0}	2,27 ^{0/0}	24,62 ^{0/0}
	2. 44,0 ^{0/0}	13,0 ^{0/0}	22,57 ^{0/0}	2,21 ^{0/0}	24,64 ^{0/0}
	3. 44,4 ^{0/0}	13,6 ^{0/0}	22,41 ^{0/0}	2,68 ^{0/0}	—
	4. 46,5 ^{0/0}	13,5 ^{0/0}	22,51 ^{0/0}	2,38 ^{0/0}	—

Beim Stehen an Luft und Licht verlieren die Kristalle bald ihre leuchtende Farbe und werden stumpfbraun. Sie verglimmen nur noch, wenn sie in die Flamme gebracht werden und zeigen dann auch wenig Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Diese gealterte Substanz — sie hatte 14 Tage an der Luft im Tageslicht bei Zimmertemperatur gestanden — wurde quantitativ untersucht.

0,2716 g Substanz ergaben:

$$0,1500 \text{ g PbSO}_4 = 37,73^{\circ}/\text{o Pb und}$$

$$0,0880 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 22,66^{\circ}/\text{o Fe};$$

3,587, 3,771 mg Substanz:

$$1,096, 1,156 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 0,519, 0,539 \text{ mg H}_2\text{O}.$$

$$\text{C} = 8,33, 8,36^{\circ}/\text{o} \quad \text{H} = 1,62, 1,60^{\circ}/\text{o}.$$

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den Daten der ursprünglichen Substanz überrascht, denn der Gehalt an Eisen steigt, während der Gehalt an Blei, Kohlenstoff und Wasserstoff fällt. Das Atomverhältnis Pb:Fe ist sogar auf den Wert 1:2,22 abgefallen, während es im ursprünglichen Präparat praktisch gleich 1:1 war.

Zusammenfassung

Es gelang der Nachweis, daß Eisenpentacarbonyl und Eisen-carbonylwasserstoff mit metallorganischen Verbindungen zur Umsetzung zu bringen sind.

Die Organoquecksilberverbindungen ergeben dabei als Endprodukt stets Quecksilber-Eisentetracarbonyl, daneben entstehen als Alkylierungsprodukte des Kohlenoxyds Ketone.

Triphenylwismut setzt sich langsam mit Eisenpentacarbonyl um. Es entsteht eine pyrophore Substanz, die wahrscheinlich ein Addukt von Wismuttriphenyl mit Eisentetracarbonyl darstellt.

Die Organometallbasen reagieren leicht mit Eisenpentacarbonyl. Bei den Quecksilberbasen resultiert wieder das Quecksilber-Eisen-tetracarbonyl, bei den anderen Basen waren die Reaktionsprodukte zersetzbare Substanzen, die unter Dismutation sich rasch veränderten.

Eisencarbonylwasserstofflösungen reagieren augenblicklich mit metallorganischen Basen und führen zu Organometalcarbylen.

¹⁾ C und H wurden mikroanalytisch von Fr. Dipl.-Chem. A. FRETZDORFF bestimmt. Ihr sei an dieser Stelle nochmals Dank gesagt.

Die Herstellung einer für diese Umsetzung besonders brauchbaren carbonatfreien Eisencarbonylwasserstofflösung mit Calciumhydroxyd wird beschrieben, deren hoher Eisen- und Calciumgehalt zu dem Schluß führt, daß hier ein saures Calciumsalz des Eisencarbonylwasserstoffs vorliegt. Entsprechende Befunde wurden bei der Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Magnesiumhydroxyd erzielt.

Mit dieser Eisencarbonylwasserstofflösung wurde der erste voll gesicherte Vertreter der gemischten Organometallcarbonyle, das Diäthylblei-Eisentetracarbonyl, erhalten. Die Methode der Darstellung und seine Eigenschaften werden beschrieben.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1941.